

UNIVERSIDAD IBEROAMERICANA

Estudio con Reconocimiento de Validez Oficial por Decreto Presidencial
del 3 de abril de 1981



“ANÁLISIS TECNO-ECONÓMICO DE LA PRODUCCIÓN DE BIOETANOL A PARTIR DE OLOTE DE MAÍZ”

TESIS

Que para obtener el grado de

MAESTRO EN CIENCIAS EN INGENIERÍA QUÍMICA

Presenta

JOEL MARTINEZ CAMARILLO

Codirectores:

Dr. Antonio Flores Tlacuahuac

Dr. Martín Rivera Toledo

Lector

Dr. Miguel Ángel Gutiérrez Limón

México, D.F.

2015

Índice general

Índice de contenido	II
Índice de figuras	IV
Índice de cuadros	V
1. Introducción	1
1.1. Objetivos	2
1.2. Justificación	2
1.3. Introducción	3
2. Antecedentes	6
2.1. Bioetanol	9
2.1.1. Materiales con contenido de azúcar	11
2.1.2. Materiales amiláceos	11
2.1.3. Biomasa Lignocelulósica	12
2.2. Procesamiento de biomasa lignocelulósica	14
2.2.1. Pretratamiento	15
2.2.2. Hidrólisis	16
2.2.3. Fermentación	18
2.2.4. Recuperación de etanol	20
2.2.5. Casos especiales	23
2.3. Simulación, diseño y costeo del proceso de producción de bioetanol	26
3. Diseño, modelamiento y costeo del proceso	32
3.1. Etapas para la producción de etanol	33
3.1.1. Pretratamiento Termoquímico	33
3.1.2. Hidrólisis enzimática	36
3.1.3. Fermentación microbiana	38
3.2. Diseño de equipo	39
3.2.1. Diseño de las columnas de destilación	40
3.3. Estimación de costos	41
3.3.1. Costo fijo de inversión	41
3.3.2. Costo de manufactura	43
3.3.3. Precio de venta, depreciación e impuestos	45

4. Resultados	47
4.1. Respuestas de la producción de etanol	48
4.1.1. Pretratamiento	48
4.1.2. Hidrólisis	49
4.1.3. Fermentación	50
4.1.4. Purificación	50
4.2. Dimensionamiento y distribución espacial	52
4.3. Costeo	57
4.3.1. Costo de inversión fija	57
4.3.2. Costo de manufactura	57
4.3.3. Precio de venta del etanol	61
4.4. Conclusiones	64
4.5. Recomendaciones	64
4.6. Trabajo futuro	64
5. Anexos	66
5.1. Acrónimos	67
5.2. Simbología	68
Bibliografía	74

Índice de figuras

2.1. Emisiones mundiales anuales de GEI antropógenos. [43]	7
2.2. Anomalías de temperatura combinada (°C) entre 1861 y 2000. [23]	8
2.3. Proyección y producción histórica mundial de biodiesel y etanol [39]	10
2.4. Pared celular y sus componentes principales [24].	12
2.5. Estructura de la celulosa [47]	13
2.6. Los tres bloques constitutivos de la lignina [47]	14
2.7. Ruta de fermentación de la glucosa a partir de levadura. [35]	19
2.8. Configuración de diferentes secuencias de destilación. a) Destilación azeotrópica, b) Destilación extractiva, c) Columna Petlyuk. A, B y C son componentes ligeros medio y pesado para una mezcla ternaria respectivamente	21
2.9. Configuraciones de secuencias de destilación de pared dividida. a) Original, b) DWC-AD, c) DWC-ED. A, B y C son componentes ligeros medio y pesado para una mezcla ternaria respectivamente	22
2.10. Diagrama de bloque general de la producción de etanol a partir de biomasa lignocelulósica. Posibilidades de integración: CF, SSF, SSCF y CBP. HC, hemicelulosa; C, celulosa; L, lignina; Cel, celulasas; G, glucosa; P, pentosas; I, inhibidores; EtOH, etanol. [8]	23
2.11. Esquema conceptual del CBP. HC, hemicelulosa; C, celulosa; L, lignina [8]	25
3.1. Mecanismos de degradación por efecto del pretratamiento [40]	34
3.2. Secuencias de reacción del modelo de hidrólisis [68]	37
4.1. Diagrama de bloques general del proceso de producción de etanol	48
4.2. Perfil de conversión en el Pretratamiento Termoquímico	49
4.3. Perfil de conversión en la Hidrólisis Enzimática	50
4.4. Perfil de conversión en la Fermentación	51
4.5. Arreglo de las columnas pertenecientes al sistema de destilación con cambio de presión.	52
4.6. Perfiles interetapas en la columna de baja presión.	52
4.7. Perfiles interetapas en la columna de alta presión.	53
4.8. Perfiles interetapas de composición de etanol y agua en la columna de baja presión.	53
4.9. Perfiles interetapas de composición de etanol y agua en la columna de alta presión.	54
4.10. Arreglo de las columnas de cerveza y pared dividida.	54
4.11. Perfiles interetapa en la columna de cerveza.	55
4.12. Perfiles de temperatura interetapa en la columna de pared dividida (DWC).	57
4.13. Perfiles interetapa de flujos másicos en la columna de pared dividida (DWC).	59
4.14. Perfiles interetapa de composición en la columna de pared dividida (DWC).	60

4.15. Diagrama general del proceso mostrando la ubicación espacial de cada equipo (PLOT-PLAN). 61

Índice de cuadros

2.1. Valores de densidad energética para diferentes combustibles [7]	9
2.2. Comparación de la eficiencia y costo de producción del etanol a partir de diferentes cultivos	11
2.3. Composición másica porcentual en peso seco de materiales lignocelulósicos ^a [37], ^b [62], ^c [41].	13
2.4. Resultados del análisis tecnoeconómico realizado por kazi para cada variante de proceso.	27
2.5. Resultados del análisis tecnoeconómico realizado por Eggeman para cada variante de proceso.	28
3.1. Constantes de equilibrio y Energías de activación en el modelo de pretratamiento	35
3.2. Constantes del modelo de pretratamiento	36
3.3. Valores de las constantes en el modelo del fermentación	39
3.4. Ecuaciones para evaluar costo directo, indirecto total de adquisición	42
3.5. Datos de costo de equipo	42
3.6. Constantes de factor de mutiplicidad de acuerdo a Guthrie	43
3.7. Constantes de factor de mutiplicidad de acuerdo a Guthrie	45
4.1. Descripción de cada equipo mostrado en el diagrama de distribución espacial (PLOT-PLAN)	56
4.2. Descripción del proceso de purificación por destilación de pared dividida.	56
4.3. Costo de inversión por equipos	58
4.4. Costo de materia prima por año para ambos sistemas de purificación	58
4.5. Número total de equipos	59
4.6. Costo por tratamiento de residuos	60
4.7. Costo de servicios	62
4.8. Precio de venta del etanol calculado a partir del método de depreciación lineal	62
4.9. Precio de Venta del etanol calculado a partir de método de depreciación de doble declinación	63
4.10. Análisis económico de diferentes procesos	63

Agradecimientos

A Dios por haberme dado fuerzas cuando me sentí desfallecer.

A mi hija, Reny, y a mi esposa, Pili, por ser mi inspiración y apoyo en los momentos en que más lo necesité

A mi madre y hermana por estar a mi lado empujándome con sus palabras

A mi padre por haberme inspirado a ir por más

A mi familia por estar a mi lado alentándome a seguir y mejorar.

A mis amigos y compañeros que nunca perdieron la esperanza en mi.

Capítulo 1

Introducción

1.1. Objetivos

Objetivo General

- Realizar un análisis de la producción de bioetanol a partir de olote de maíz evaluando su factibilidad económica y operacional.

Objetivos específicos

- Realizar los balances de materia del proceso utilizando modelos cinéticos reportados en la literatura por medio del empleo del simulador de procesos Aspen Plus.
- Desarrollar un diseño detallado del proceso de producción de etanol.
- Realizar un costeo del proceso de producción de etanol.
- Determinar la viabilidad del proceso de producción por medio del precio de venta del etanol.
- Estudiar el efecto en el precio de venta del etanol para dos diferentes procesos de purificación.

1.2. Justificación

Todas las actividades relacionadas al bienestar de la sociedad requieren del consumo de combustibles fósiles que son generadores de residuos, ocasionando así una problemática de disposición y manejo inadecuado de residuos y de Gases de Efecto Invernadero (GEI), problemática medioambiental a nivel mundial. En México la producción de bienes y servicios ha tenido como consecuencia el aumento en el consumo de gasolinas de 28 a 41 millones de m³ del 2001 al 2011, con una producción asociada de GEI de 347 a 417 Ton de CO₂ equivalente durante el mismo periodo; así mismo se ha generado un aumento en la producción de Residuos Sólidos Urbanos de 33 a 41 millones de toneladas [18].

Las gasolinas están compuestas por un 11 %v/v de éteres, tales como el Metil Terbutil Éter (MTBE), Teramil Metil Éter (TAME) o la mezcla de ambos, conocidos como oxigenantes, utilizados como aditivos para incrementar el octanaje de las mismas y obtener así un 2.7 %w de oxígeno. El uso de MTBE en la formulación de las gasolinas ha demostrado en diversos estudios la contaminación (por fugas) de aguas subterráneas, catalogándose como probable carcinógeno; por lo que se ha comenzado a sustituirlos por etanol para cumplir con los requerimientos del contenido de oxígeno y reducir los riesgos en la salud [53].

El etanol es un compuesto polar incoloro e inflamable que puede producirse de dos maneras principalmente, por hidratación de etileno en presencia de algún ácido fuerte como el H_2SO_4 ó por fermentación de azúcares a través de algún microorganismo como el *Sacchromyces cerevisiae*. Se denomina bioetanol al etanol producido por vía fermentativa. La producción del bioetanol ha aumentado 17 a 46 millones de m³ en el periodo comprendido del 2001 al 2007 a nivel mundial, y se espera una producción total de 125 millones de m³ para el 2020 [44].

El bioetanol tiene principalmente tres materias primas que son materiales azucarados, materiales amiláceos y materiales lignocelulósicos. Los materiales azucarados están compuestos principalmente de cadenas de glucosa que son fácilmente fermentables, tales como el betabel, el sorgo dulce y la

caña de azúcar. Los primeros dos son ampliamente utilizados en Europa, mientras que la caña se utiliza principalmente en Brazil, siendo el segundo mayor productor mundial, con un aporte del 40 % aproximadamente.

Los materiales amiláceos están compuestos por cadenas de almidón, la cadena de almidón tiene que hidrolizarse para degradarse a glucosa y que posteriormente pueda ser fermentada. Los principales materiales que se utilizan son el maíz y el trigo. Estados Unidos, el mayor productor de bioetanol con 50 % de la producción mundial, utiliza maíz. Los materiales lignocelulósicos están compuestos por cadenas poliméricas entrelazadas de hemicelulosa, celulosa y lignina. Las cadenas de hemicelulosa y lignina deben ser eliminadas para liberar la celulosa, que deberá ser hidrolizada a azúcares fermentables.

En países en vías de desarrollo como México, los primeros dos tipos de materia prima del bioetanol no pueden utilizarse debido a la polémica existente del desabastecimiento de alimentos, por esta razón los materiales lignocelulósicos se han vuelto de sumo interés. Los residuos sólidos urbanos (RSU) en México están compuestos en un 65 % por residuos lignocelulósicos, dentro de los cuales se encuentran restos de comida, basura de jardín y productos de papel. Además de éstos, los residuos agroindustriales son una gran fuente de materiales lignocelulósicos. En México, se produjeron más de 35 millones Ton de maíz en el país durante 2010, cogenerando más de 25 millones de Ton de olote como residuo. México es la cuarta potencia mundial en producción de maíz [50].

1.3. Introducción

Por los motivos anteriores, se ha encontrado como alternativa el uso de combustibles alternos, en el caso del presente trabajo es el uso de etanol como carburante que permita la reducción de emisiones a la atmósfera. Se realiza un estudio de factibilidad técnica y económica del proceso de producción del etanol, éste se hace en los siguientes tres capítulos del documento, antecedentes, diseño y modelamiento y resultados.

En el capítulo de antecedentes, se hace un compendio de la importancia del etanol, partiendo de un análisis de lo que se ha hecho y está haciendo para producir éste compuesto a nivel mundial, se establece la importancia de la producción de etanol por materiales lignocelulósicos y se describen los diferentes procesos por los cuales puede producirse, partiendo que en general, se requiere un pretratamiento del material, una hidrólisis, una fermentación y un método de purificación, éstos pueden ser tan complejos como la materia prima a utilizar. Finalmente en éste capítulo se hace un estudio del estado del arte de la producción de etanol pero desde el punto de vista de simulación y de su análisis tecnoeconómico, donde se muestran las variaciones que se han echo al proceso de producción de etanol y el precio de venta del etanol a partir de éstas, mostrando así que es necesario realizar más análisis para mejorar el precio de venta del etanol.

El capítulo de diseño y modelamiento del proceso está dedicado al desglose de los modelos matemáticos necesarios para realizar la simulación del proceso, se especifican condiciones de funcionamiento del modelo así como las rutas que sigue el modelo para la transformación en cada paso. También se presentan las reglas heurísticas principales en las que se basó el diseño del proceso, así como sus limitaciones, Se describe la metodología que se siguió para el diseño y simulación de los métodos de purificación abordados en el trabajo. Finalmente, se describen los métodos de costo del proceso, desde el costo del equipo, el costo de instalación, el costo de mano de obra, el costo energético y el costo de

producción de vapor y de tratamiento de residuos, desglosando índices utilizados para el costeo proceso para Febrero del 2013.

En el último capítulo, se muestran los resultados de las simulaciones hechas para el proceso de producción de bioetanol en el simulador de procesos Aspen Plus, donde se integraron los modelos como módulos externos. Se describe el comportamiento cinético de cada una de las etapas de procesamiento, se muestran sus perfiles de transformación de materia prima y producción del producto en cada etapa. Para cada etapa se van dando las características del dimensionamiento del equipo. También se hace una comparación técnica y económica de la variabilidad del precio de venta del etanol por los dos métodos seleccionados de purificación de etanol, destilación con cambio de presión contra destilación con pared dividida. Se genera un diagrama de distribución espacial (PLOTPLAN) donde se muestran las secciones del procesamiento. Se muestran los costos detallados por equipo para determinar la inversión fija, los costos de materia prima y de mano de obra necesarios, así como un resumen de los consumos energéticos necesarios en cada parte del proceso.

En la comparación tecno-económica de los diferentes métodos de purificación, se obtiene que el sistema de purificación con pared dividida es un proceso que requiere menos costos de inversión, además de servicios, siendo el precio de venta del etanol por cambio de presión de 1.932 dólares por litro, mientras que para la destilación por pared dividida se tiene un precio de venta de 1.656 dólares por litro, una reducción de costo del 14 % partiendo de una producción global de 400 m³ de etanol por día con una conversión de 166.67 litros de etanol por tonelada de olote. Se hace un análisis de densidad energética de ambos métodos de purificación, obteniendo que para SPDC se requieren 37.91 GJ por m³ de etanol producido, para el sistema de AD-DWC se requieren 23.73 GJ, mientras que un m³ de etanol generaría 23.5 GJ. Con esto se muestra que es más demandante, energéticamente hablando, el proceso de producción de etanol por lo que se tendría una pérdida energética, del 61 % para el caso de SDPC y del 1 % para la AD-DWC.

Como parte de las conclusiones del presente trabajo se tiene que cumplió con la realización del análisis tecno-económico de la producción de bioetanol a partir de olote de maíz, evaluando su factibilidad económica y operacional a partir de la simulación Aspen Plus. Es necesario realizar más variaciones en el proceso para reducir los costos de producción de etanol.

Una de las limitantes del trabajo es que la conversión obtenida solo es conversión de glucosa, no se hace producción por pentosas. En el proceso se deja algunos productos obtenidos como desechos a los que se podría dar valor agregado como son el ácido acético y el furfural. Tampoco se realizó la co-generación de electricidad por quema de residuos sólidos, lignina principalmente, ya que el objetivo del proyecto no es generar una biorefinería, sino un estimado inicial de un proceso que pueda servir como base para ampliar en cada uno de los aspectos mencionados anteriormente. Así mismo, es necesario mencionar que solo se utilizó olote como materia prima, ya que los modelos utilizados tienen constantes muy específicas para cada material, sin embargo se pueden realizar estudios sobre sus cinéticas, para así poder ampliar el procesamiento a más materias primas trabajando conjuntamente en trabajos experimentales. Finalmente sería importante utilizar variantes de pretratamientos y microorganismos modificados genéticamente que permitan una mayor conversión etanol.

En el presente trabajo se tiene una compilación de modelos matemáticos reportados en la literatura para las diversas etapas de la transformación de materiales lignocelulósicos a bioetanol. Los modelos

matemáticos, aunque están realizados para ciertos materiales y condiciones, tienen la opción de poderse trabajar a más condiciones, cambios en las cargas de sólidos, aumento o disminución de temperatura de operación y concentración de los reactivos necesarios. El uso de simuladores como Aspen Plus permiten un procesamiento de datos en menor tiempo. El uso de índices para el costeo permite una actualización de costos con un gran grado de certeza.

Capítulo 2

Antecedentes

En el presente capítulo se habla sobre los cambios que se han venido dando a nivel global en el uso de los combustibles debido a los Gases de Efecto Invernadero que han llevado a buscar una alternativa. La alternativa seleccionada es el bioetanol. Se presentan las diferentes materias primas de donde puede producirse el etanol. Se desglosan los diferentes tipos de procesamiento para algunos materiales lignocelulósicos usados en la obtención de etanol. Finalmente se analizan algunos trabajos donde se han realizado análisis tecnoeconómicos de producción de etanol a partir de diferentes materiales lignocelulósicos.

La mayoría de las actividades antropogénicas relacionadas con bienes, servicios y alimentos generan una gran cantidad de gases de efecto invernadero (GEI -El lector puede ver una tabla de acrónimos en la sección 4.6-) así como residuos orgánicos, donde su disposición apropiada se ha vuelto un tema de interés ambiental y económico. La influencia antropogénica hace referencia a todos aquellos efectos producidos por las actividades humanas, no solo haciendo referencia a la influencia provocada en épocas recientes, sino también a la que pudo causar cambios en el pasado. La forma más antigua de influencia es la modificación del entorno (transformación de bosques y campos) y la más reciente es la industrialización.

Para poder distinguir la influencia antropogénica de la variabilidad natural del ambiente, es necesario hablar de dos temas principales, el efecto invernadero y el calentamiento global. El efecto invernadero es el calentamiento natural de la tierra donde los gases de efecto invernadero presentes en la atmósfera retienen parte del calor del sol y mantienen una temperatura apta para la vida, su mecanismo consiste en que la energía solar atraviesa la atmósfera, parte de ésta es absorbida y el resto reflejada, de ésta, la mayoría vuelve al espacio, pero una pequeña parte es absorbida por los GEI. El calentamiento global es el aumento de la temperatura de la atmósfera debido a la influencia antropogénica.

La mayor influencia antropogénica es referida a las emisiones mundiales de GEI causadas por actividades humanas entre 1970 y 2004 principalmente las provenientes de la quema de combustibles fósiles. La Figura 2.1 muestra las emisiones de GEI y sus procedencias. La primera sección ilustra los principales GEI debido a las actividades antropogénicas y su evolución entre 1970 y 2004. La segunda sección describe la parte proporcional de los diferentes GEI en las emisiones totales del año 2004 en términos de CO₂-eq. La última sección explica la proporción de GEI emitidos por los diferentes sectores que los producen, al año 2004 en términos de CO₂-eq.

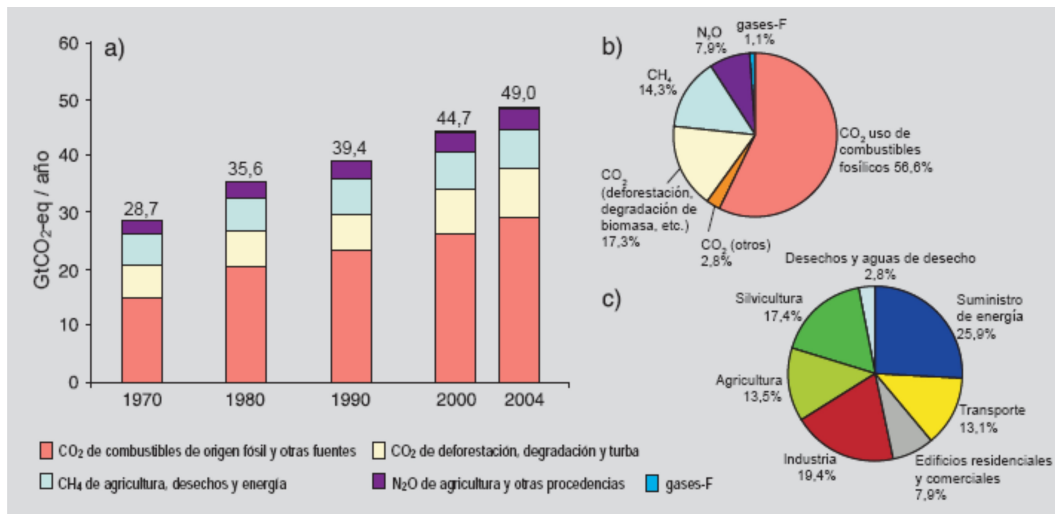


Figura 2.1: Emisiones mundiales anuales de GEI antropogénicos. [43]

El dióxido de carbono es el GEI antropogénico más importante, del cual aproximadamente el 73% proviene de la quema de combustibles fósiles. El aumento más importante de las emisiones de GEI

proviene de los sectores de suministro de energía, transporte e industria [3].

Todas estas emisiones han provocado un aumento significativo de la temperatura terrestre, pudiéndose ver un aumento aproximado de $0.6^{\circ}\text{C} \pm 0.2^{\circ}\text{C}$ desde el siglo XIX. Un dato conocido es que la década de los 90's fué la más cálida siendo 1998 el que registró la mayor temperatura. La Figura 2.2 muestra los cambios de temperatura combinada por superficie terrestre y marítima desde 1861 hasta el 2000 teniendo como referencia las de 1961 y 1990.

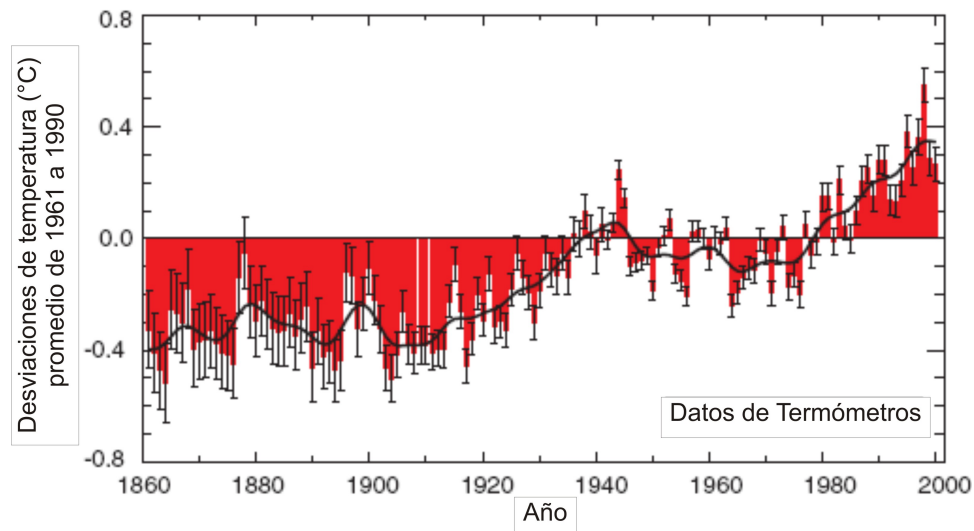


Figura 2.2: Anomalías de temperatura combinada ($^{\circ}\text{C}$) entre 1861 y 2000. [23]

Como consecuencia de los fenómenos mencionados se busca realizar el cambio de una economía basada en recursos fósiles a una basada en fuentes sustentables, centrando el esfuerzo para controlar dichas emisiones en tecnologías que:

- Reduzcan el consumo energético.
- Incrementen la eficiencia de la conversión energética.
- Utilicen combustibles con menor contenido de carbono.
- Capturen y almacenen CO_2 para su posterior reutilización.

En México, la situación no es diferente. En 2011 se produjeron 498.51 millones de toneladas de GEI y 35 millones de toneladas de basura, de las cuales alrededor del 50 % fueron residuos orgánicos [18]. Entre los GEI producidos, el CO_2 es el más importante del cuál el 87 % está asociado al consumo de combustibles fósiles. En busca de algunas maneras para reducir la cantidad de dióxido de carbono generado durante la quema de combustibles fósiles, se han generado diversos intentos por reemplazar, por lo menos, una parte de los combustibles fósiles o el uso de diferentes aditivos para gasolinas tales como el Etil terbutil éter (ETBE), metil terbutil-éter (MTBE), el ter-amil metil éter (TAME) o por algún biocombustible.

El origen de todos los combustibles y biocombustibles, al final, es el sol ya que la energía solar es capturada y almacenada en compuestos orgánicos a través de la fotosíntesis. Algunos biocombustibles como los aceites producidos por plantas y algas son productos directos de la fotosíntesis. Éstos aceites pueden usarse directamente como fuentes de energía o ser transesterificados químicamente a biodiesel. Otros biocombustibles como el etanol y el metano son producidos de sustratos orgánicos y fermentados por microorganismos bajo condiciones anaerobias. El hidrógeno puede producirse por ambos métodos. También puede producirse energía eléctrica por celdas de combustible microbióticas por la oxidación de sustratos orgánicos por medios organotróficos o por medios fotosintéticos.

Una comparación del contenido energético de diferentes biocombustibles se muestra en la Tabla 2.1. Puede observarse que para combustibles líquidos, el biodiesel, el diesel y la gasolina tienen el mayor contenido energético por metro cúbico, seguidos por el bioetanol, sin embargo como eficiencia energética, es decir la energía producida por unidad de combustible fósil, para el biodiesel de soya es 3.2 en comparación al bioetanol de maíz con 1,5 y 0.84 para el diesel de petróleo y 0.81 para la gasolina, y se han reportado valores mayores para biodiesel producido de algas y para etanol producido de recursos celulósicos [65].

Cuadro 2.1: Valores de densidad energética para diferentes combustibles [7]

Fuentes del combustible	Densidad energética (KJ/g)	Densidad (Kg/m ³)	Contenido energético (GJ/m ³)
Hidrógeno	143.0	0.0898	0.0128
Metano (gas natural)	54.0	0.7167	0.0387
Diesel	46.0	850	39.1
Gasolina	44.0	740	32.6
Aceite de soya	42.0	914	38.3
Biodiesel de soya	40.2	885	35.6
Carbón	35.0	800	28.0
Etanol	29.6	794	23.5
Metanol	22.3	790	17.6
Maderas suaves	20.4	270	5.5
Maderas duras	18.4	380	7.0
Aceite de colza	18.0	912	16.4
Bagazo	17.5	160	2.8
Cáscara de arroz	16.2	130	2.1
Aceite de pirólisis	8.3	1280	10.6

2.1. Bioetanol

Es un combustible líquido que puede ser producido por diferentes materias primas y tecnologías de conversión. El bioetanol es una alternativa atractiva como combustible debido a su origen biológico renovable además de ser oxigenado, lo que permite la reducción de emisiones de partículas en las máquinas de compresión-ignición. A partir de este momento, nos referiremos al bioetanol como etanol.

El etanol tiene como característica un mayor número de octanaje, límites de inflamabilidad más altos, velocidades de flama mayores y calores de vaporización más altos que la gasolina. Estas propiedades permiten una mayor relación de compresión, menor tiempo de quema, una mejor quema que conlleva a una mayor eficiencia del motor. La presencia de oxígeno, le permite una mejor combustión y por lo tanto la reducción de emisiones de hidrocarburos, monóxido de carbono y partículas.

Sus desventajas incluyen una menor densidad energética que la gasolina (66 % aproximadamente), su corrosividad, baja luminosidad, menor presión de vapor (dificulta los arranques en frío), miscibilidad con el agua y por la presencia de oxígeno, la tendencia a aumentar la emisión de NO_x [3].

Actualmente el etanol ya se utiliza en Brazil, principalmente en mezcla; la más popular para vehículos ligeros es conocida como E85 y contiene 85 % de etanol y 15 % de gasolina, sin embargo existen otros países que también cuentan con programas de mezcla como Estados Unidos, Canada, Australia, Tailandia, China y Perú que utilizan E10 (10 % etanol y 90 % gasolina) y Suecia e India que utilizan E5.

La producción del bioetanol ha aumentado 10 % por año en todo el mundo en la pasada década, tal como se muestra en la Figura 2.3. Los mayores productores de etanol incluyen a Brasil (a partir de caña de azúcar) y a Estados Unidos (principalmente de maíz) con 10 y 13 mil millones de galones anuales respectivamente. China (a partir de maíz y trigo) e India (a partir de caña) produjeron cerca de mil y 500 millones de galones respectivamente. Sin embargo, se espera que la falta de fuentes de caña de azúcar y maíz para la producción de etanol limiten el crecimiento en la producción a menos que se trabajen con fuentes más prometedoras como la biomasa celulósica [39].

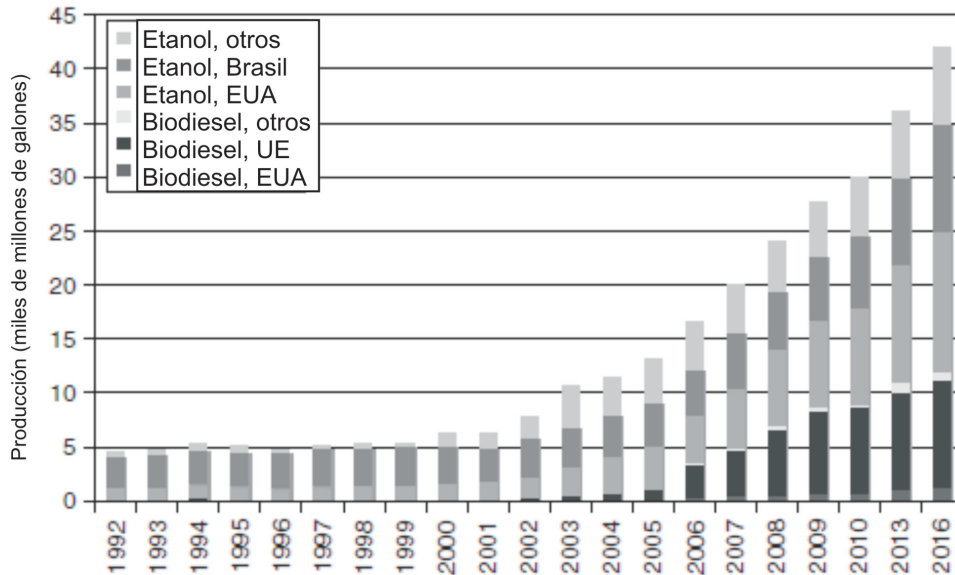


Figura 2.3: Proyección y producción histórica mundial de biodiésel y etanol [39]

La diversidad de su materia prima ha hecho al bioetanol una gran potencia como biocombustible. Las principales materias primas para la producción de bioetanol pueden clasificarse en tres: Materiales con

alto contenido de azúcar, materiales amiláceos y biomasa lignocelulósica.

2.1.1. Materiales con contenido de azúcar

Los principales materiales en esta categoría son la remolacha, el sorgo dulce y la caña de azúcar. Brazil es el mayor productor a partir de estos materiales, con alrededor del 27 % de la producción global, seguida por Perú. En Asia (India, Tailandia y Filipinas), la caña de azúcar se produce en pequeños campos de granjeros locales.

En países europeos, la melaza de remolacha es la materia prima más usada. El sorgo dulce es uno de los cultivos más resistentes a las sequías, ya que tiene la habilidad de permanecer en estado latente durante los períodos mas secos.

La conversión de carbohidratos con 5 y 6 carbonos en etanol es mucho más fácil comparado con los materiales amiláceos y los desechos lignocelulósicos debido a que no se requiere una hidrólisis previa ya que el disacárido puede romperse con células de levadura.

2.1.2. Materiales amiláceos

El almidón es un biopolímero constituido por un monómero, *D-glucosa*. Para producir etanol a partir de almidón, es necesario romper las cadenas de carbohidratos para obtener miel de glucosa, que podrá ser convertida en etanol por las levaduras. El almidón esta constituido por largas cadenas de glucosa, que también pueden ser convertidas a azúcares fermentables a través de la técnica de hidrólisis, la cual es una reacción del almidón con agua.

Este tipo de material es el más utilizado en Norteamérica y Europa para producir etanol. El maíz y el trigo son los más empleados para este propósito.

La relación de entrada-salida de energía para la producción de etanol de EU es 1:1, que es mucho menor a la relación de 3:7 de Brazil a partir de caña de azúcar. Una comparación similar puede hacerse respecto a la eficiencia de los procesos utilizando diferente materia prima, como lo muestra el cuadro 2.2 [3].

Cuadro 2.2: Comparación de la eficiencia y costo de producción del etanol a partir de diferentes cultivos

Tipo de cultivo	Rendimiento (t/ha/año)	Relación de conversión a azúcar o almidón (%)	Relación de conversión a etanol (l/ton)	Eficiencia de etanol (kg/ha/año)
Caña de azúcar	70	12.5	70	4900
Yuca	40	25	150	6000
Sorgo dulce	35	14	80	2800
Maíz	5	69	410	2050
Trigo	4	66	390	1560

2.1.3. Biomasa Lignocelulósica

Este es un material sumamente atractivo para la producción de bioetanol, principalmente porque su uso no interfiere con la alimentación del ser humano, a diferencia de los primeros. La biomasa está constituida por residuos de la agricultura (rastrajo de maíz y de caña de azúcar u olote), maderas, residuos municipales (basura orgánica) y por algunos cultivos perennes (de rotación corta o pastos no comestibles).

Los materiales lignocelulósicos son los más prometedores por su disponibilidad, sin embargo para poder entender su conversión a etanol es necesario conocer su estructura química, ya que estos materiales no se encuentran compuestos de una cadena de glucosas, sino de la pared celular, la cual se divide en primaria y secundaria. La pared primaria es una capa delgada que es permeable y flexible y contiene los tejidos fisiológicamente activos. La pared secundaria esta formada por lamela, ésta junto con sus componentes puede observarse en la Figura 2.4. La distribución de la celulosa, hemicelulosa y lignina, que son los componentes principales y que serán desglosados a continuación, varían considerablemente entre estas capas y de compuesto a compuesto. La tabla 2.3 muestra las composiciones en porcentaje en peso (%w) seco de celulosa, hemicelulosa y lignina para diferentes materiales lignocelulósicos, debido a que no son lo únicos compuestos de los que se forman éstos materiales, la suma no da el 100 %, pero se enlistan éstos por ser los principales y más importantes para la producción de bioetanol. En la tabla,

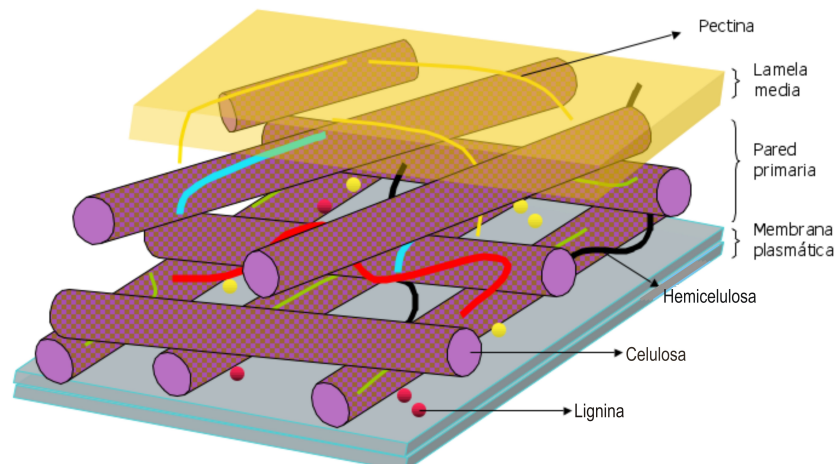


Figura 2.4: Pared celular y sus componentes principales [24].

Celulosa

Es la estructura química más simple de los tres componentes, es un homopolisacárido lineal formado por glucosas (D-glucopiranososa) unidas por enlaces β -(1-4) glucosídicos. Debido a la linealidad de su estructura principal, cadenas adyacentes forman una estructura de agregados insolubles de longitud diferente (Figura 2.5), conteniendo estas fibras regiones tanto ordenadas (cristalinas) como un poco

Cuadro 2.3: Composición másica porcentual en peso seco de materiales lignocelulósicos ^a [37], ^b [62], ^c [41].

Materia prima	Celulosa	Hemicelulosa	Lignina
Rastrojo de maíz ^a	37.5	22.4	17.6
Fibra de maíz ^a	14.28	16.8	8.4
Madera de pino ^b	46.4	8.8	29.4
Álamo ^b	49.9	17.4	18.1
Paja de trigo ^b	38.2	21.2	23.4
Pasto ^b	31.0	20.4	17.6
Papel de oficina ^b	68.6	12.4	11.3
Olote de maíz ^c	38.1	35.3	18.2
Cáscara de almendra ^c	26.8	32.5	27.4

desordenadas (amorfos) [49]. Provee de dureza y constituye aproximadamente el 40 % de la lignocelulosa [32].

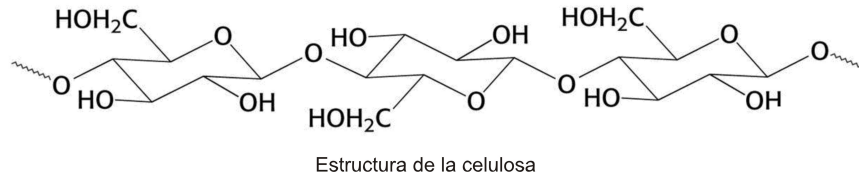


Figura 2.5: Estructura de la celulosa [47]

Hemicelulosa

Son heteropolisacáridos de la planta de naturaleza tan diferente que difieren entre tejido y tejido y de especie a especie. Estos polisacáridos están formados por una gran variedad de bloques incluyendo pentosas (xylosa, ramnosa y arabinosa), hexosas (glucosa, manosa y galactosa) y ácidos urónicos (4-0-metil-glucurónico y ácidos galactourónicos). Las hemicelulosas principales en maderas suaves son las galactoglucomanas y arabinoglucurunoxylanos, mientras que en las maderas duras son los glucuronoxylanos [49, 47]. Las hemicelulosas están estructuralmente más relacionadas a la celulosa que a la lignina.

Lignina

Es un polímero fenólico amorfo entrecruzado de tres dimensiones, principalmente formado por radicales libres de alcohol p-hidroxí-cinamil. La lignina es mucho menos hidrofílica que la celulosa o la hemicelulosa y tiene como efecto general el de inhibir la adsorción del agua y el consumo de la fibra. La estructura química de la lignina se observa en la Figura 2.6 [49] [47].

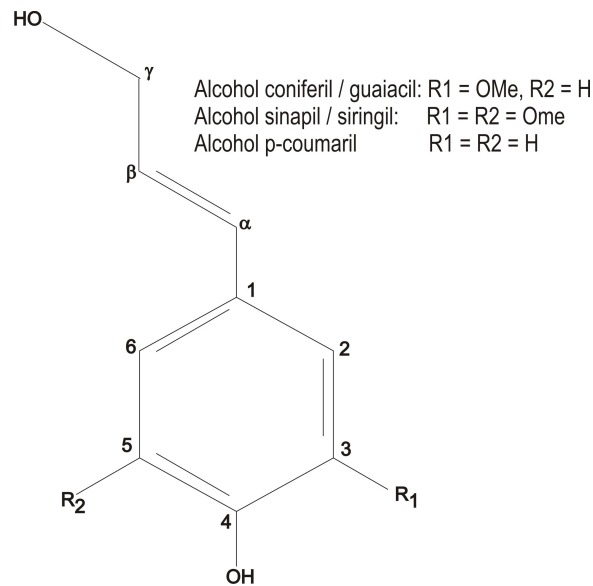


Figura 2.6: Los tres bloques constitutivos de la lignina [47]

2.2. Procesamiento de biomasa lignocelulósica

Una vez conociendo las diferentes materias primas que existen para la producción de etanol, es necesario conocer los diferentes métodos de procesamiento para estas, principalmente para la biomasa lignocelulósica, ya que es el material de interés.

La bioconversión de la celulosa y hemicelulosa hacia azúcares monoméricos (pentosas o hexosas) es más complicado que la conversión de almidón. El proceso de conversión de los materiales lignocelulósicos consiste en 4 pasos generales:

1. Pretratamiento: Separar la hemicelulosa del material lignocelulósico y transformar esta a pentosas y hexosas.
2. Hidrólisis: Separar la lignina de la celulosa.
3. Fermentación: Transformar las hexosas y pentosas provenientes de la hemicelulosa, así como la celulosa, ya sea de manera conjunta o separada para producir la mezcla etanol-agua.
4. Purificación: Llevar a cabo la separación del etanol del agua hasta el punto anhidro.

Es importante entender a detalle cada uno de éstos pasos, las diferentes opciones de llevarlos a cabo y las combinaciones que existen entre ellos, es por eso que a continuación se describen con más detalle:

2.2.1. Pretratamiento

Su objetivo es alterar la estructura de la biomasa para hacer accesibles la celulosa y hemicelulosa a las enzimas hidrolíticas que generarán azúcares fermentables [31, 63]. Las tecnologías de pretratamiento efectivas deben tener los siguientes requerimientos:

- Minimizar la degradación de los productos de los carbohidratos.
- Mejorar la formación de azúcares o la habilidad de la formación de azúcares.
- Evitar la formación de productos que inhiban los subsecuentes procesos de hidrólisis y fermentación.
- Minimizar el consumo de energía y de costos tanto capitales como de operación.

El pretratamiento puede ser llevado a cabo por diferentes procesos, los más importantes se desarrollan a continuación:

Explosión de vapor

Consiste en introducir vapor con elevadas temperaturas y presiones a una cámara sellada que contenga la biomasa, y después de un tiempo entre 1 y 8 minutos, se realiza una descompresión explosiva, causando que el vapor se expanda dentro de la matriz lignocelulósica, separando cada fibra con una mínima pérdida de material.

Este método aumenta la cristalinidad de la celulosa, favorece la hidrólisis de la hemicelulosa y promueve la delignificación a bajo requerimiento energético además de no involucrar costos ambientales. Este pretratamiento es más efectivo para maderas duras y residuos agrícolas y municipales.

Explosión de amonio

Conocido como el método *AFEX* por sus siglas en inglés (Ammonia Fibre Expansion), involucra una explosión de vapor utilizando amonio líquido. El proceso AFEX es un método prometedor para el pretratamiento de residuos agroindustriales para la producción de bioenergía, opera en condiciones entre 100 y 400 psi y entre 70 y 200°C. Es efectivo para restrojo de maíz, sin embargo es poco efectivo para materiales con alto contenido de lignina. Este sistema no libera directamente ninguna azúcar, pero permite que los polímeros (hemicelulosa y celulosa) sean atacados fácilmente por enzimas para reducirlos a pentosas y hexosas [4].

Pretratamiento autocatalizado con agua caliente

Se utiliza agua a 200–300°C por alrededor de 15 minutos y tiene una gran separación de hemicelulosa, y reduce significativamente los contenidos de lignina en el material, en maderas duras se ha mostrado como un buen pretratamiento.

Pretratamiento ácido

Es un método útil para remover la hemicelulosa e incrementar la digestión de la celulosa por celulasas [16]. Existen muchos tipos de ácidos utilizados, que incluyen al ácido sulfúrico, hidroc্লórico, nítrico y fosfórico, con concentraciones que van desde el 0.4 al 2%w/w con tiempos de residencia de 30 y hasta 90 min [58]. Los dos tipos primordiales de procesos en este pretratamiento son:

- Procesos de flujo contínuo con baja carga de sólidos (5–10 % w/w) y altas temperaturas ($T > 433\text{K}$).
- Procesos batch con alta carga de sólidos (10–40 % w/w) y bajas temperaturas ($T < 433\text{K}$).

Pretratamiento con álcali

Es un proceso que puede llevarse a cabo a temperaturas bajas (25 a 35°C), sin embargo tiene el problema de que el tiempo necesario es mucho mayor (3 a 24 horas) [52]. Éste pretratamiento reduce el contenido de lignina y hemicelulosa, incrementa el área superficial permitiendo la penetración de moléculas de agua pudiéndose así romper los enlaces de la lignina y la hemicelulosa [9]. El NaOH es el más utilizado, sin embargo también se ha utilizado $\text{Ca}(\text{OH})_2$, principalmente para rastrojo de trigo y maíz y pastos [67].

Método organosolv

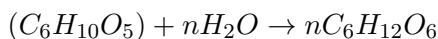
Consiste en el uso de sistemas de solventes orgánicos (etanol/agua, acetona/agua) con grandes propiedades de solubilización. Tiene como resultado que la fracción celulósica es altamente susceptible a la hidrólisis enzimática. Tiene como principales ventajas que los solventes son fácilmente extraíbles y reutilizables y que permite la recuperación de la pulpa como lignina pura en estado sólido [66].

Pretratamiento biológico

Es el uso de microorganismos para el pretratamiento de los materiales lignocelulósicos. El uso de hongos en el pretratamiento tiene el potencial de reducción en los requerimientos de compuestos químicos, tiempo y temperatura. Tiene la desventaja que las tazas de producción son lentas, las eficiencias bajas y existe poca experiencia en este punto [28].

2.2.2. Hidrólisis

Una vez terminado el pretratamiento, la celulosa se prepara para la hidrólisis, es decir adicionando agua a la molécula



Esta reacción es catalizada por ácido diluido o concentrado o por enzimas (celulasa). La hidrólisis de biomasa lignocelulósica es mucho más complicada que aquella de pura celulosa debido a la presencia de componentes no-glucanos como la lignina y la hemicelulosa.

Hidrólisis ácida

Dependiendo de las condiciones utilizadas, este tipo de hidrólisis puede producir xilosa a partir de hemicelulosa con las fracciones celulósicas y lignina inalteradas o glucosa a partir de celulosa con mínimas alteraciones a las fracciones de hemicelulosa y lignina. El xilano es mucho más susceptible a la hidrólisis ácida por su estructura amorfa en comparación a la celulosa y su estructura cristalina [21].

La hidrólisis celulósica catalizada por ácido es una reacción heterogénea compleja que involucra diversos factores físicos y reacciones químicas hidolíticas. Existen dos tipos principales de hidrólisis ácida:

Con ácido Diluido: La fracción de hemicelulosa es depolimerizada a una temperatura menor que la fracción celulósica. Se utiliza una solución de ácido sulfúrico al 1% en un reactor continuo a una temperatura promedio de 488K. El proceso de hidrolizar se lleva a cabo en dos etapas: 1) Se utilizan bajas temperaturas y maximizan la conversión de hemicelulosa y recuperación de azúcares de 5 carbonos; 2) A altas temperaturas se transforma la fracción celulósica y se recuperan azúcares de 6 carbonos [2].

Con ácido concentrado: Esta provee una conversión rápida de celulosa a glucosa y de hemicelulosa a azúcares de 5 carbonos con poca degradación. El factor crítico de este proceso es optimizar la recuperación de la azúcar y del ácido. La concentración de ácido sulfúrico es de alrededor del 70 % a 313–323K por 2–4 horas en un reactor [56].

Hidrólisis enzimática

Esta se lleva a cabo utilizando enzimas, las cuales son proteínas naturales de las plantas que ayudan a que se lleven algunas reacciones químicas. Existen dos tipos de tecnologías para poder llevar a cabo esta hidrólisis: 1) Métodos microbiológicos de conversión directa; 2) Uso de enzimas. En los métodos de conversión directa, se han utilizado microorganismos tales como los hongos cafes, blancos y de pudredumbre blanda para degradar lignina y hemicelulosa de materiales de desecho [55], las ventajas de este tratamiento incluyen requerimientos energéticos mínimos, mejores rendimientos y pocas condiciones ambientales, pero la desventajas de altos tiempos de procesamiento porque la conversión de la celulosa es delimitada por parámetros estructurales del sustrato como el contenido de hemicelulosa y lignina, área superficial y cristalinidad de la celulosa [59].

La hidrólisis por enzimas se realiza por medio de enzimas celulósicas muy específicas, sus productos usualmente son azúcares reductores. El costo de servicios en la hidrólisis enzimática es menor a la hidrólisis ácida por las condiciones moderadas utilizadas (p.H. 4.8 y Temperaturas de 45 a 50°C) [12], punto importante ya que algunos estudios tecnoeconómicos en la producción de bioetanol han demostrado que la hidrólisis es la etapa más costosa para el proceso, representando alrededor del 30% del costo total [34][22]. Las enzimas utilizadas se conocen como celulasas que son una mezcla de diferentes enzimas; formadas por al menos tres grupos principales: 1 Endoglucanasas (EG, endo-1,4-D-glucanohidrolasa) que atacan las zonas de baja cristalinidad de la fibra celulósica creando cadenas libres; 2 Exoglucanasas o celobiohidrolasas (CBH, 1,4-β-D-glucan celobiohidrolasa) degrada la más a la molécula al remover unidades de celobiosa de las cadenas libres; 3 β-glucosidasa que hidroliza la celobiosa para producir glucosa [10].

Las celulasas para hidrolizar los materiales lignocelulósicos pueden ser producidos tanto por bacterias como por hongos, que pueden ser aeróbicos o anaeróbicos, mesófilicos o termófilos. Las bacterias más

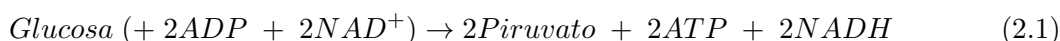
comunes para crear celulasas son: *Clostridium*, *Celulomonas*, *Bacilos*, *Termomonospora*, *Ruminococcus*, *Bacteroides*, *Erwinia*, *Acetovibrio*, *Microbispora* y *Streptomyces* [6]; mientras que los hongos más utilizados para producir celulasas y hemicelulasas incluyen al *Sclerotium rolfsii*, *P. chrysosporium* y especies de *Trichoderma*, *Aspergillus*, *Schizophyllum* y *Penicillium* [57][17].

2.2.3. Fermentación

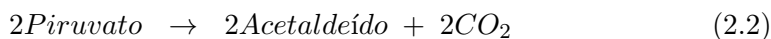
La fermentación es la oxidación reducción balanceada de compuestos orgánicos que se lleva a cabo en ausencia de receptores externos de electrones como el oxígeno. En la fermentación, la oxidación de un compuesto orgánico intermedio es acoplada a la reducción de otro compuesto intermedio. La fermentación usualmente resulta en la formación de un compuesto de carbono más reducido y otro compuesto más oxidado. Entonces, solo una pequeña parte de la energía potencial en el compuesto es retenida por los microorganismos.

En la mayoría de los procesos de fermentación, la reacción involucrada en la oxidación de azúcares simples en condiciones anaerobias incluye dos fases: La oxidación de la glucosa y el metabolismo del piruvato. La transformación de la glucosa usualmente se da a través de la glicólisis (EMP, Embden-Meyerhof pathwat, por sus siglas en inglés), mecanismo que involucra reacciones intracelulares en donde la glucosa primeramente es fosforizada y después oxidada en piruvato a través de diversas reacciones intermedias, su reacción sintetizada se muestra en la ecuación 2.1. Debido a que no hay oxígenos disponibles por las condiciones anaerobias, los microorganismos no tienen la capacidad de utilizar compuestos inorgánicos alternativos como los nitratos o sulfatos, así que la molécula que transporta los electrones (NAD^+) debe regenerarse donando electrones a compuestos orgánicos intermedios. Ejemplo de esto se da en la fermentación de glucosa a partir de *Saccharomyces Cerevisiae*, la glicólisis procede con la transferencia de electrones al NAD^+ y el piruvato es separado en acetaldeído y CO_2 (ecuación 2.2); Para regenerar el NAD^+ , el acetaldeído es reducido a etanol al aceptar 2 electrones (ecuación 2.3). El mecanismo global de la glicólisis y fermentación se muestra en la Figura 2.7. Así la eficiencia energética neta para la célula de levadura es de 2ATP por mol de glucosa formada por fosforilación. Los estados de oxidación del Carbono en la glucosa, etanol y CO_2 son 0, -2 y +4 respectivamente, demostrando así la oxidación-reducción interna que es característica de los procesos de fermentación [35].

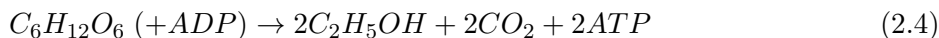
Glicólisis:



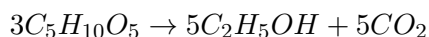
Fermentación:



Reacción global: No incluye crecimiento celular de levadura.



Adicionalmente, algunos microorganismos pueden llevar a cabo la fermentación de azúcares de 5 carbonos, siendo la reacción de conversión general la siguiente:



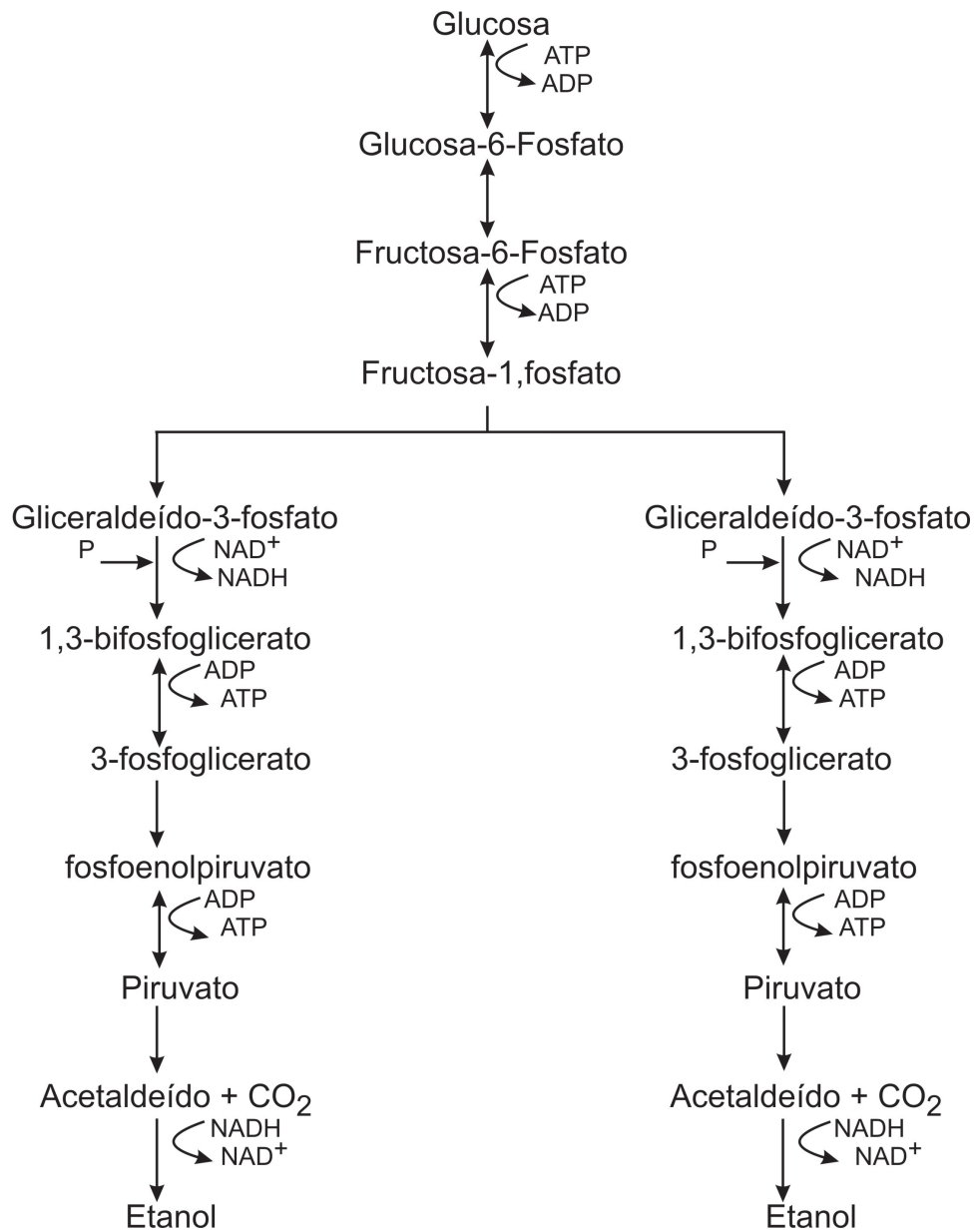


Figura 2.7: Ruta de fermentación de la glucosa a partir de levadura. [35]

La bioconversión de los procesos puede llevarse a cabo por microorganismos de los 3 reinos, *Archae*, la forma de vida más antigua y simple, *Bacteria* y *Eucaria*. Las Eucaria, especialmente las levaduras, y las bacterias fermentan los carbohidratos en etanol.

2.2.4. Recuperación de etanol

La corriente proveniente del fermentador contiene entre un 5 y un 12 % de etanol, y es necesario separar el etanol del agua hasta el punto anhidro. El proceso de separación puede ser energéticamente muy intenso. Existen diferentes métodos para poder separar ésta mezcla, estos son:

Destilación ordinaria (OD)

Utiliza fases vapor y líquida esencialmente a la misma temperatura y presión con algún empaque estructurado o platos en su interior que es utilizado para poner en contacto las dos fases [11].

Es utilizada para separar dos o más componentes en una solución, basadas en su volatilidad relativa o en la diferencia entre sus temperaturas de ebullición. El azeótropo etanol-agua solo puede ser roto para producir etanol anhidro disminuyendo la presión de operación a condición de vacío (0.11atm) [48], lo cual es económicamente infactible .

Destilación azeotrópica (AD)

Esta involucra el uso de un tercer componente volátil llamado “entrainer” o solvente, formando así un azeótropo ternario con dos componentes a ser separados. Usualmente consiste de dos columnas de destilación: 1) Columna azeotrópica: Utilizada para deshidratar la mezcla del solvente; 2) Columna de rectificación: Utilizada para recuperar el solvente y separación del componente deseado tal como se puede observar en la figura 2.8.a.

Con una mezcla azeotrópica en la entrada, la presencia del agente azeotrópico resulta en la formación de un patrón azeotrópico más favorable. Para una mezcla con puntos de ebullición cercanos, el solvente cambia la dimensionalidad del sistema permitiendo que ocurra la separación [11].

En la columna de deshidratación, el etanol (>99 %wt) existe en el fondo, mientras que el vapor de agua existe en el destilado. Los solventes más utilizados son el benceno, tolueno y ciclohexano, sin embargo el primero es altamente carcinógeno y el ciclohexano es altamente flamable, lo cual hace que esta tecnología tenga problemas en el manejo.

Destilación extractiva (ED)

Es un proceso de vaporización parcial en presencia de un agente de separación miscible no volátil con alto punto de ebullición, que es agregado a la mezcla de alimentación para alterar las volatilidades de cada componente sin formar azeótropos adicionales [11]. El solvente puede ser líquido, sal disuelta o una mezcla de ambos, un líquido iónico o un polímero super-ramificado, dependiendo del material que se emplee [48]. Su configuración puede observarse en la Figura 2.8.b.

Destilación por pared dividida (DWCD)

Para la separación de mezclas multicomponentes, usualmente se requiere una secuencia de columnas de destilación (Se requieren por lo menos dos columnas para una mezcla de tres componentes). Sin embargo, existen configuraciones alternativas que son más favorables energéticamente, tales como la configuración Petlyuk, a esta configuración también se le conoce como columna de destilación térmicamente acoplada (FTCDC) [46]. Su configuración puede observarse en la figura 2.8.c. En la configuración

Petlyuk, las corrientes de líquido y vapor que salen de la primera columna están directamente conectadas a la segunda. Básicamente, un condensador y un rehedvidor son efectivamente reemplazados por un acoplamiento térmico del prefraccionador con la columna principal, mientras que el condensador y rehedvidor necesarios solo están unidos a la primer columna. El prefraccionador realiza la función de separar el componente ligero del más pesado, mientras que el componente intermedio se distribuye naturalmente entre el fondo y el destilado. La recuperación de alta pureza se lleva a cabo en la segunda columna. La mejora en la eficiencia térmica lleva a ahorros considerables de alrededor del 30 % comparado con las destilaciones azeotrópicas o extractivas [54]. Además, al solo usarse un rehedvidor y un condensador, el costo capital también se reduce.

Puede realizarse una mayor integración de equipo y reducción de costos al integrar la configuración Petlyuk en una sola carcasa. A ésta alternativa de integración se le conoce como destilación de pared dividida (DWC) [64]. La Figura 2.9.a muestra la configuración y cada una de las secciones que integran a una columna de pared dividida, que es la configuración más común y donde la alimentación y la salida lateral son colocadas cerca de la mitad de la columna.

Existen diversas configuraciones en la columna de pared dividida. Para el caso de la deshidratación de etanol existen dos variaciones principales, la destilación extractiva en pared dividida (ED-DWC) y la destilación azeotrópica en pared dividida (AD-DWC) que aunque tienen el mismo principio de las destilaciones extractivas y azeotrópicas descritas con anterioridad, se realizan dentro de una sola columna para reducir los costos capital y de operación.

La AD-DWC se realiza al adicionar un componente ligero para generar un nuevo azeótropo heterogéneo con bajo punto de ebullición, produciéndose así dos fases líquidas inmiscibles, tal es el caso del n-pentano [19] y del ciclohexano [36], su configuración puede observarse en la Figura 2.9.b. La DWC-ED se lleva a cabo en la presencia de un componente miscible relativamente no volátil y con alto punto de ebullición que no forme azeótropo con algún componente en al mezcla, tal es el caso del etilenglicol [29], su configuración se muestra en la Figura 2.9.c.

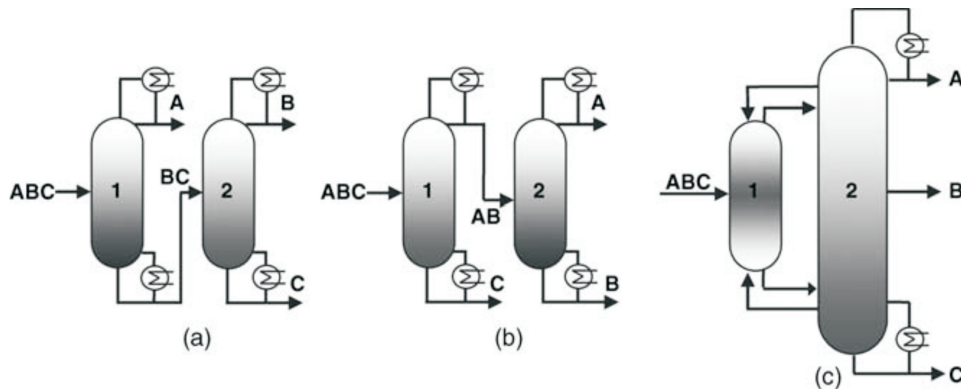


Figura 2.8: Configuración de diferentes secuencias de destilación. a) Destilación azeotrópica, b) Destilación extractiva, c) Columna Petlyuk. A, B y C son componentes ligeros medio y pesado para una mezcla ternaria respectivamente

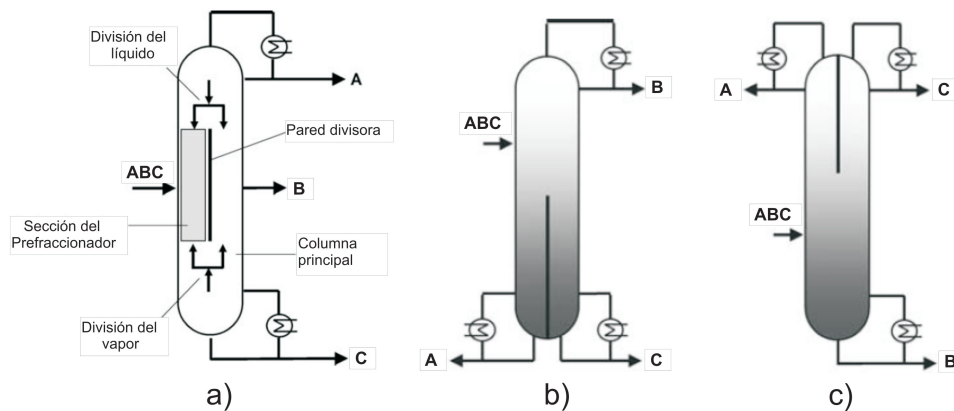


Figura 2.9: Configuraciones de secuencias de destilación de pared dividida. a) Original, b) DWC-AD, c) DWC-ED. A, B y C son componentes ligeros medio y pesado para una mezcla ternaria respectivamente

Adsorción

Este proceso involucra la transferencia y distribución resultante de uno o más solutos entre una fase fluida y las partículas. La partición de un simple soluto entre la fase fluida y la adsorbida o la selectividad de un adsorbente a través de múltiples solutos hace posible separar solutos de un fluido u otro [33]. Existen dos tipos principales para la separación de etanol-agua:

Adsorción del agua en la fase líquida: Esta se lleva a cabo en la fermentación, debido a que la capacidad de adsorción aumenta con el contenido de agua. Como adsorbentes artificiales los más comunes son las zeolitas tipo A y de base biológica el uso de materiales amiláceos y celulósicos como granos de maíz.

Adsorción del agua en la fase vapor: Esta se lleva a cabo en la salida de la columna de destilación, para esta se pueden utilizar adsorbentes inorgánicos como tamices moleculares, cloruro de litio, silica, alúmina activada y zeolitas y adsorbentes de base biológica como granos de maíz, bagazo de maíz y trigo, almidón, celulosa y hemicelulosa.

La adsorción en fase vapor consume menos energía que la destilación, los tamices moleculares son altamente selectivos, pero su regeneración necesita altas temperaturas y/o bajas presiones. Los adsorbentes de base biológica tienen menor capacidad de adsorción, pero requieren de temperaturas menores.

Separación por membranas

Conocida como pervaporación por membrana (PV), ha sido considerada uno de los procesos más efectivos y reductores de energía para la separación de mezclas azeotrópicas. En principio la pervaporación se basa en el mecanismo de solución-difusión. Su fuerza motriz es el gradiente del potencial químico entre la alimentación y el permeado de la membrana. En general existen dos tipos de pervaporación: 1) Por vacío: La solución a separar entra en contacto con la membrana en la alimentación y la solución sale del sistema; 2) Por barrido de gas: Utiliza un barrido con gas inerte en el lado del permeado.

Las membranas pueden ser hidrofílicas o hidrofóbicas también, aunque la mayoría son hidrofílicas. Basándose en su material de producción existen tres categorías: inorgánicas, poliméricas y compuestas.

2.2.5. Casos especiales

En esta sección se comentarán algunos casos, que son combinaciones de diferentes partes del proceso como uno solo, en la Figura 2.10 se muestra de forma general cada uno de los más sobresalientes, que serán descritos a continuación:

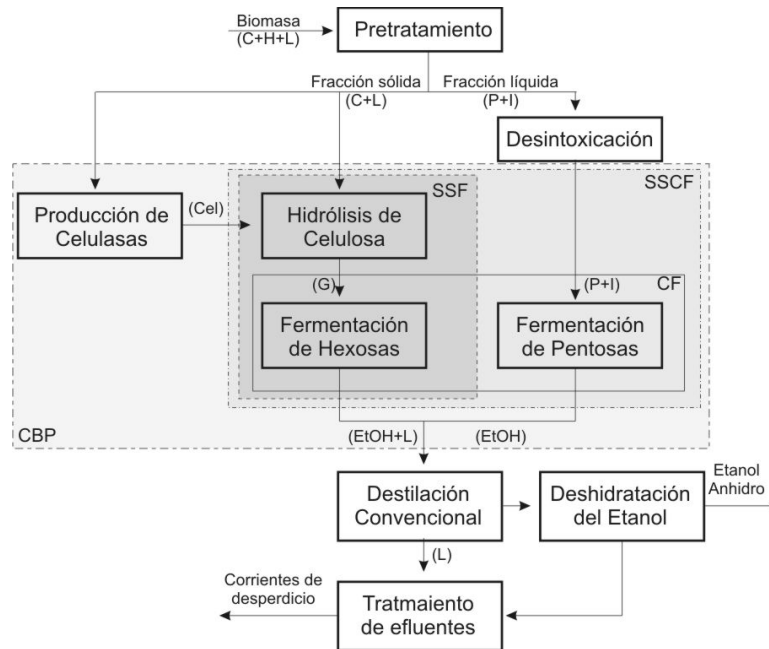


Figura 2.10: Diagrama de bloque general de la producción de etanol a partir de biomasa lignocelulósica. Posibilidades de integración: CF, SSF, SSCF y CBP. HC, hemicelulosa; C, celulosa; L, lignina; Cel, celulasas; G, glucosa; P, pentosas; I, inhibidores; EtOH, etanol. [8]

Sacarificación y fermentación simultánea (SSF)

Consiste en que la degradación de la celulosa o almidón es combinada con la fermentación de la glucosa obtenida desde la hidrólisis de estos polisacáridos. La clave del proceso es su habilidad de la conversión rápida de azúcares en etanol tan pronto como estas son formadas disminuyendo así su acumulación en el medio. SSF ofrece una operación mas sencilla y con menor requerimiento de equipo, sin embargo tiene el inconveniente de que las condiciones de de hidrólisis y fermentación son diferentes, lo que implica un control y optimización de procesos mas complejos.

Este proceso puede llevarse a cabo en forma de lotes utilizando *S. cerevisiae* y *Aspergillus niger*, de forma semicontínua y continua utilizando *S. cerevisiae* y β -glucosidasa [8].

Co-fermentación (CF)

Se refiere al uso de una mezcla de diferentes especies compatibles que asimilen tanto hexosas como pentosas, sin embargo tiene los problemas de que los microorganismos que consumen hexosas crecen más rápido que los que utilizan pentosas y que el etanol es un mayor inhibidor en los consumistas de pentosas.

Otra variante de la CF consiste en la utilización de un solo microorganismo capaz de asimilar tanto las pentosas como las hexosas en una forma óptima. Esta opción existe en la naturaleza, sin embargo la eficiencia en conversión a etanol es muy pequeña y solo puede lograrse con cultivos alterados genéticamente.

Los co-cultivos más utilizados con este propósito son el de *Saccharomices cerevisiae* con *Pichia stipitis* que logran una conversión de hasta el 100 % de glucosa y 70 % de pentosa; y *Saccharomices cerevisiae* y *Zimomonas mobilis* son los cultivos más comunes en ser alterados para que asimilen las pentosas con producciones aproximadas de 83 % y 60–90 % respectivamente [8].

Sacarificación y Co-fermentación simultánea (SSCF)

Esta es otra alternativa prometedora, donde se incluye la fermentación de las pentosas en la SSF. Este proceso conlleva las ventajas de ambos procesos por separado, como la eliminación de inhibidores y menor requerimiento de equipos, pero la desventaja aumentada del uso de microorganismos que además de ser capaces de fermentar las hexosas a las condiciones de la hidrólisis, también sean capaces de fermentar las pentosas. Lo anterior solo se ha podido lograr con microorganismos recombinantes y ha sido probado solo con maderas como materia prima, esto utilizando *Z. mobilis* recombinada y celulasas de *Trichoderma reesei*.

Fermentación extractiva

Es un método en desarrollo para la recuperación de etanol anhidro desde la fermentación acuosa que conlleve a un menor consumo energético, mayor eficiencia de recuperación de etanol y menor consumo de agua en el proceso, al combinarse con la fermentación se puede extraer *in-situ* el etanol y algunos otros compuestos ihibidores [48].

El principal reto que se presenta es la selección del solvente, ya que este debe cubrir algunos criterios: no ser tóxico con los microorganismos, alto coeficiente de distribución, alta selectividad respecto al producto con el que se va a usar, baja solubilidad en la fase acuosa, baja densidad, baja viscosidad, alta estabilidad y ser económico.

Bioprocesamiento consolidado (CBP)

Esta sería la culminación lógica de la transformación de biomasa en etanol, también es conocida como conversión directa microbial (DMC). La diferencia clave del CBP con las otras estrategias de transformación de la biomasa es el uso de una única comunidad microbial tanto para la producción de celulasas como de la fermentación. Como ventajas principales es que no se requieren costos adicionales para la producción de enzimas además de que los sistemas serían completamente compatibles.

El concepto de CBP involucra cuatro transformaciones biológicas: 1) La producción de enzimas saca-rolíticas (celulasas y hemicelulasas); 2) La hidrólisis de carbohidratos presentes en la biomasa pretrata-da para la formación de azúcares; 3) La fermentación de azúcares de 6-carbonos (glucosa, manosa y galactosa); 4) La fermentación de azúcares de 5-carbonos(xilosa y arabinosa). Estos cuatro pasos ocurren en un solo paso, el cual se ilustra en la Figura 2.11 [8].

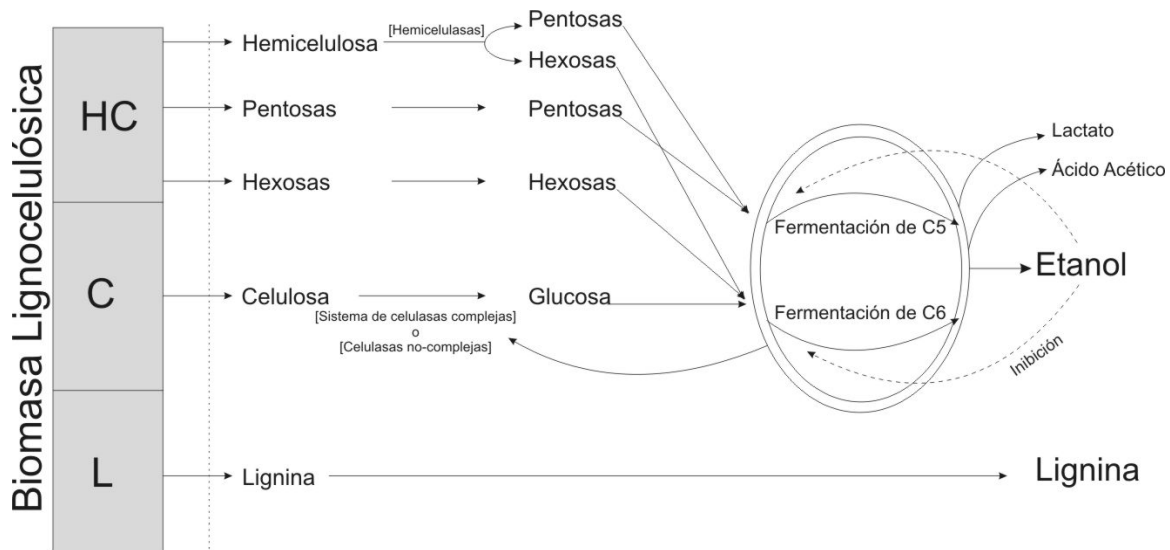


Figura 2.11: Esquema conceptual del CBP. HC, hemicelulosa; C, celulosa; L, lignina [8]

A la fecha, no existe un microorganismo conocido que exhiba totalmente la combinación requerida para desarrollar el proceso mostrado en la Figura 2.11, sin embargo se está tabajando en la alteración de microorganismos como el *S. cerevisiae* para conseguirlo [8].

Biorefinerías

Son procesos a base de fuentes biológicas como la agricultura o la biomasa forestal para producir energía y una gran variedad de químicos precursores y materiales de base biológica, similar a las refinerías de petróleo actuales. Los químicos de plataforma industrial como el ácido acético, combustibles líquidos como el bioetanol y una gran variedad de plásticos biodegradables como polihidroxicanoatos pueden ser producidos a partir de madera o biomasa lignocelulósica [48]. Básicamente existen tres tipos de biorefinerías: de Maíz a etanol; básica de biomasa lignocelulósica a etanol; e integrada de biomasa lignocelulósica o forestal [48].

Biorefinería de Maíz a etanol: Actualmente existen 2 procesos para llevar a cabo la transformación. El primero, de molienda seca, consiste en la molienda, cocción, licuefacción, scarificación enzimática del almidón a azúcares, fermentación de estas, destilación y deshidratación del etanol. El segundo, de molienda húmeda, consiste en el lavado de maíz para obtener germen, de donde se obtiene aceite, se elimina la fibra, el gluten y el almidón. después la fermentación, destilación y deshidratación. En forma general, esta biorefinería cuenta con los siguientes pasos de separación:

- Pre-separación de germen y fibra no fermentable, para molienda seca.

- Pre-separación del almidón y co-productos como la fibra, germen y gluten, para molienda húmeda.
- Separación y deshidratación del etanol.

Biorefinería de biomasa lignocelulósica a etanol: Principalmente consiste en ocho pasos:

- Manejo de la materia prima
- Pretratamiento y acondicionamiento o desintoxicación de la materia prima.
- Sacarificación y co-fermentación.
- Separación de productos y purificación.
- Tratamiento de los efluentes acuosos.
- Combustión de la lignina para producción de electricidad y vapor.

Biorefinería integrada de biomasa lignocelulósica o forestal: Estas incluyen las mismas tareas de separación que las biorefinerías anteriores, además de:

- La preextracción y separación de hemicelulosa.
- La separación de fibras largas y cortas, las primeras se utilizan en la producción de papel, mientras que las segundas en la producción etanol.
- La limpieza y conversión de gas sintetizado para la producción de electricidad y producción de vapor.

En estas etapas se incluyen la separación de componentes como el ácido acético del pretratamiento, y la utilización de los desechos sólidos para producción de algunos otros compuestos químicos.

2.3. Simulación, diseño y costeo del proceso de producción de bio-etanol

Se han hecho diversos trabajos donde se hacen diferentes análisis técnico y económicos del proceso de producción de etanol. A continuación se resumen algunos trabajos donde se han hecho comparaciones de diferentes tecnologías de producción de etanol y el efecto que éstas tienen en el precio de venta del etanol, se hace una descripción de las condiciones y los supuestos utilizados para la determinación de costos en cada caso.

Kazi en el 2010 [27] realizó un estudio tecnoeconómico donde comparo diversas tecnologías de procesamiento para la producción de etanol a partir de materiales lignocelulósico. Éste estudio se enfoca en tecnologías con viabilidad económica a corto plazo. Las eficiencias de conversión se tomaron de trabajos reportados experimentalmente. Se compararon cuatro tecnologías de pretratamiento (ácido diluido en 1 y 2 etapas, agua caliente y AFEX) además de considerar 3 variaciones en el procesamiento (purificación por pervaporación, fermentación de azúcares de 5 y 6 carbonos y producción insitu de enzimas). Cada uno de los escenarios fue modelado y analizado económicamente para estimar el costo total de inversión (TCI) y el precio de venta (PV). Para determinar el PV se consideró una capacidad de procesamiento de dos millones de toneladas por día de rastrojo de maíz, costos de equipo, materia prima y de mano de obra al 2007, una depreciación del proceso de siete años y de veinte años para

la planta generadora de vapor, un financiamiento de 100 % del proyecto, un factor de contingencia del 20 % de la inversión total, el valor del costo laboral del 15 % del capital fijo de inversión y veinte años de vida del proyecto.

Se utilizó Aspen Plus para simular los siete procesos selectos. Se utilizó el análisis de Pinch para optimizar los requerimientos energéticos, mientras los balances de masa y energía se utilizaron para dimensionar los equipos del proceso. Los costos de los equipo se tomaron de estudios previos del NREL [1] y del CAFI [13, 14], se escalaron por el uso de exponentes de escalamiento y se actualizaron al 2007 y por medio de índices se obtuvo el costo de instalación de cada equipo.

Las conversiones en los pretratamientos se tomaron de maderas suaves por falta de datos para el rastrojo de maíz. El hidrolizado del pretratamiento es sacarificado por enzimas a 31.3 mg de proteína por g de celulosa con un tiempo de residencia de 5 días. Se considera la producción de enzimas a partir de *T. resei* con un actividad enzimática de 600 FPU por gramo de proteína. La fermentación se propone a partir de *Z. mobilis* como organismo capaz de fermentar la mezcla de glucosa y xilosa con conversión de de 0,765 y 0.95 respectivamente, además proponen un segundo caso donde *Z. mobilis* solo fermentará xylosa y *S. cerevisiae* fermentará glucosa.

El etanol es recuperado en una columna de cerveza seguida por un columna de rectificación. Se propone la pervaporación para reemplazar a la columna de cerveza y disminuir así la carga energética. La pervaporación hace referencia al uso de membranas por lo que se evita un gran suministro energético y se reduce el costo asociado con el vapor necesario en los rehervidores de las columnas de destilación.

Existe una variación significativa de las eficiencias de conversión de la materia prima a etanol entre cada uno de los procesos propuestos. La tabla 2.4 muestra los costos de inversión, el costo de instalación, la eficiencia de conversión a etanol, la producción anual de etanol, la producción de energía eléctrica y el precio de venta para cada uno de los procesos propuestos en el trabajo.

Cuadro 2.4: Resultados del análisis tecnoeconómico realizado por kazi para cada variante de proceso.

Variaciones en el proceso de producción de etanol	TCI (\$x10 ⁶)	Costo de instalación (\$x10 ⁶)	Eficiencia de conversión (l/Mg)	Producción de etanol anual (Lx10 ⁶)	Cogeneración eléctrica anual (\$x10 ⁶)	PV etanol (\$/L)
P. ácido diluido	376	164	289	202	11.7	1.36
P. ácido diluido 2 etapas	391	173	177	124	16.8	1.75
P. agua caliente	327	156	211	148	11.3	1.77
P. AFEX	386	167	250	175	16.9	1.47
Pervaporación–destilación	501	209	291	204	13.6	1.5
Fermentación C5 y C6	386	168	300	210	6.5	1.47
Producción enzimática	434	188	256	179	-0.8	1.42

Cada uno de los procesos que se estudió tiene incertidumbres específicas debido a las condiciones de pretratamiento y sacarificación y de las conversiones de cada reacción reportados en la literatura. Algunos de los valores generadores de incertidumbres más importantes fué la carga de sólidos para cada uno de los pretratamientos. Para el de ácido diluido se trabajó entre 18 y 29.6 %, para agua caliente entre 12.9 % y 20 %, para AFEX entre 20 y 70 %. Las conversiones de celulosa a glucosa para el ácido diluido fué entre 67 y 91 %, para agua caliente entre 65 y 90 %, y para AFEX entre 75 y 96 %.

Eggeman et. al en el 2005 [13] realizó un análisis económico para la producción de etanol a partir de

diferentes tecnologías de pretratamiento (ácido diluido, agua caliente, AFEX, percloración por amonio (ARP) e hidróxido de calcio) para convertir rastrojo de maíz. Cada modelo de pretratamiento utilizado fué reportado por CAFI y posteriormente fué acoplado a una instalación completa de producción de etanol en Aspen Plus. Los modelos asumen un procesamiento de dos mil toneladas de rastrojo de maíz seco por día que corresponden a una producción nominal de 50 millones de galones por año. La producción de etanol varía dependiendo de las eficiencias de cada pretratamiento. Se asume una sacarificación y fermentación simultánea con una carga de 15 FPU por gramo de celulosa de enzimas. Se asume el uso de un microorganismo desconocido capaz de fermentar tanto xilosa como glucosa. Se asume que los residuos no pueden venderse como alimentos para animales, por lo que se queman y el calor generado se utiliza para la producción de vapor necesario en el proceso.

La estimación del costo capital fijo (FCI) se realiza por estimación de factores. El equipo es dimensionado utilizando métodos ingenieriles estándar y los costos de adquisición se determinan por Aspen Plus. Los costos de operación variables se estiman a partir de los balances de masa obtenidos de los modelos de proceso. Se asume un precio de \$35 por tonelada de rastrojo como precio objetivo futuro. Se asume el costo de las enzimas como \$0.15 por galón de etanol producido como una estimación a precio futuro. Se asume un periodo de construcción de 2.5 años y medio año de arranque con una vida de operación de 20 años, financiamiento del 100% y sin crédito subsidiarios. Se asume un precio de venta de etanol como precio mínimo de venta. Los modelos económicos asumen la depreciación del equipo por el método MACRS con 7 años de vida y una depreciación de 20 años. No hay una explicación sobre el método de recuperación de etanol.

La tabla 2.5 muestra el costo fijo directo del pretratamiento, el costo total de inversión, la producción anual de etanol y el precio de venta para cada uno de los procesos propuestos en el trabajo.

Cuadro 2.5: Resultados del análisis tecnoeconómico realizado por Eggeman para cada variante de proceso.

Variaciones de pretratamiento	Costo fijo directo por pretratamiento (\$ millones)	Costo total de inversión (\$ millones)	Eficiencia de producción de etanol (millones L / año)	Precio de venta de etanol (\$/L)
Ácido diluido	25	208.6	255	0.818
Agua caliente	4.5	200.9	200	1.005
AFEX	25.7	211.5	258.2	0.818
ARP	28.3	210.9	215.5	1.005
Ca(OH) ₂	22.3	163.6	222.3	0.737

El precio de venta del etanol es sensible a la eficiencia de conversión de los azúcares de 5 y 6 carbonos a etanol. Las conversiones de xilosa para un pretratamiento de ácido diluido fueron entre 95.1 y 95.6%, para agua caliente fueron entre 38.3 y 81.8%, para AFEX fueron entre 77.6 y 92.7%, para ARP fueron entre 41.1 y 88.3% y para Ca(OH)₂ entre 51.8 y 75.3%. Las conversiones de glucosa para un pretratamiento de ácido diluido fueron entre 84.6 y 85.1%, para agua caliente fueron entre 88 y 90.5%, para AFEX fué de 95.9%, para ARP fué de 90.1% y para Ca(OH)₂ entre 91.3 y 92.4%.

Hinman et. al en 1992 [22] realizaron un análisis ingenieril y económico del proceso conceptual de

producción de etanol a partir de madera. Se consideró una capacidad procesamiento de madera de 1920 toneladas por día con un costo de \$42 por tonelada de materia prima. Desarrollaron un modelo de producción y se utilizó para determinar los efectos de diversos procesos en el costo de producción de etanol. Las etapas de procesamiento consideradas son: un pretratamiento con ácido sulfúrico diluido, producción insitu de celulasas por medio de un cultivo por *Trichoderma reesei*, fermentación de xilosa por *Escherichia coli* modificada genéticamente y fermentación de celulosa por SSF. Algunas bases de diseño asumidas fué el tiempo de operación de 8000 horas por año y una composición de la madera en peso seco de 46.2 de celulosa, 24 de hemicelulosa, 24 de lignina, 5.6 de compuestos solubles y 0.2 de cenizas con 50 % de contenido de humedad. La lignina obtenida se utilizará como combustible de quema, el CO₂ producido en la fermentación es liberado a la atmósfera, el tratamiento de agua residual se hace por digestión anaerobia seguido por un tratamiento aerobio y una clarificación.

El costo fijo de inversión incluye costos directos como mano de obra y material por equipo adquirido, tuberías, trabajo civil, acero, instrumentación y edificios y costos indirectos como ingeniería, sobrestimación de construcción e impuestos de construcción. El costo total de inversión incluye los costos fijos de inversión, impuestos varios, costos de arranque y costo capital. Los costos de arranque se consideran el 5 % del costo capital fijo. Los costos de efectivo incluyen gastos por la madera, materias primas, utilidades, mantenimiento, gastos generales, impuestos y seguros. Los costos de mano de obra se asumen de entre \$29000/año y \$40000/año. Los costos de mantenimiento son el 3 % del costo capital de inversión. Los impuestos y seguros son del 1.5 % del costo fijo de inversión. El gasto anual es el 20 % del costo total de inversión. Se tiene una vida de planta de 15 años y un periodo de construcción de 3 años y una depreciación lineal.

Además se hace un análisis del efecto de la capacidad de la planta en el precio de venta del etanol, mostrando que para una capacidad de 1920 toneladas por día, se tiene un precio de venta de \$1.22/galón, para 5000 toneladas un precio de \$1.12/día, para 10000 toneladas un precio de \$1.08/gal y para 20000 toneladas un precio de \$1.04/galón. No se especifica el método de purificación de etanol.

Barta et. al en el 2010 [5] realizaron un diseño del proceso de producción de etanol a partir de abeto con producción insitu de celulasas, realizando énfasis en impacto económico del proceso de fermentación y producción de enzimas sobre el proceso global. Se asume la producción de celulasas a partir de *T. reesei*. Se investigó el efecto de la variación de fuente de carbono en la fermentación enzimática a eficiencias de conversión constantes.

La materia prima son ojuelas de abeto con una composición del 37.9 % de celulosa, 9.9 % de manosa, 1.8 % de galactosa, 4.3 % de xilosa, 1.3 % de arabinosa y 28 % de lignina con un 50 % de peso seco. Se tiene una conversión teórica global de 356 litros de etanol por tonelada de materia prima seca a partir solo de la fermentación de glucosa. Se asume una capacidad de procesamiento de 200 000 toneladas de abeto seco con 288 trabajadores y 8000 horas anuales de operación. El proceso consiste de un pretratamiento por explosión de vapor a 110°C y 2.5 % de SO₂ y una SSF con 3g DM/L y 10 FPU. La SSF se lleva a cabo en doce fermentadores no estériles de 920 m³ cada uno. Un ciclo de SSF incluyendo la fermentación, vaciado y limpieza dura 60 horas.

Al terminar la SSF se obtiene una corriente con 3.8 %w de etanol que corresponde a una concentración de 40.4 g/L en la fase líquida. Para llevar a cabo la purificación del etanol hasta el 99.8 %w, se utiliza un sistema de destilación y adsorción por tamices moleculares. El paso de destilación consiste de dos

columnas de separación y una de rectificación integradas térmicamente operando a diferentes presiones.

Los balances de materia y energía se resolvieron utilizando Aspen Plus. Los datos de propiedades físicas de los componentes de la biomasa tales como los polisacáridos y la lignina se derivaron de la base de datos del NREL [51]). Los costos fijos de inversión (FCI) se estimaron en Aspen Icarus Process Evaluator. El material de construcción se seleccionado fué acero inoxidable 304 para todos los recipientes del proceso. Se considera una depreciación de 15 años y una tasa de interés del 7 %. El costo de inversión capital se calculó de acuerdo a la literatura [45]. El precio de venta de etanol se estima como el precio mínimo de venta donde se considera la capacidad de cubrir los gastos necesarios de la producción.

La variación del proceso se debió a tres configuraciones basadas en la fuente de carbono utilizada en la fermentación enzimática. En la primer configuración una parte de la fracción líquida a fermentarse se utiliza como fuente de carbono, en la segunda configuración la fracción líquida se complementó con melaza para incrementar el contenido de melaza y finalmente en el tercer escenario una mezcla de fracción líquida y lodo prensado se utilizaron como alimentación a la fermentación enzimática.

Al hacer la comparación económica entre los tres escenarios, la segunda configuración demostró tener un costo de producción enzimática mayor por la adición de melaza, y sin embargo es el caso que tiene el menos precio de venta para el etanol. En éste trabajo no se evalúan los costos capitales fijos y de inversión, pero se obtiene un precio de venta de etanol para la primer configuración de \$0.68 por litro de etanol, para la segunda configuración de \$0.66 por litro de etanol y para la tercer configuración de \$0.684 por litro de etanol producido. La producción de etanol corresponde al 83 % de los ingresos totales, la generación de coproductos como combustible para la generación de energía y el CO₂ producido con capacidad de venta contribuyen la disminución del precio de venta del etanol.

Huang et al en 2009 [25] realizaron un análisis tecnoeconómico a partir de modelos reportados por NREL [1]. Se analizó la variación del precio utilizando diversas materias primas (álamo, álamo híbrido, pasto y rastrojo de maíz) y un análisis por variación en el tamaño de la planta. La producción del etanol consiste principalmente en 7 secciones, almacenamiento de materia prima y producto terminado, pretratamiento, acondicionamiento del hidrolizado, sacarificación y cofermentación, separación y purificación del producto, tratamiento de agua residual del proceso y combustión de lignina para producción de electricidad y vapor. Se adopta la hidrólisis por ácido diluido. Se consideran 4 materias primas para su conversión a etanol; álamo, álamo híbrido, pasto y rastrojo de maíz.

Se asume una operación de 350 días anuales, se asume una carga de 12 FPU por gramo de celulosa para todas las materia primas. Los balances de materia y energía del proceso de biorefinería se calcularon con Aspen Plus. Las propiedades físicas de aquellos compuestos no disponibles en Aspen Plus como la hemicelulosa, celulosa, lignina y celulasas se tomaron del NREL [51]. El dimensionamiento y costeo de las columnas de destilación intercambiadores y contenedores se realizó en Icarus Process Evaluator, el resto por cotizaciones de proveedores.

Primeramente se utilizó una base de procesamiento de 2000 toneladas de materia prima por día, donde se obtuvo por materia prima la siguiente producción: Para madera tipo aspen una producción de 325 mil m³ anuales, para madera tipo poplar una producción de 255 mil m³, para pasto de 245 mil m³ y para rastrojo de maíz de 260 mil m³ anuales. A partir de éstas producciones se obtiene un precio de

venta para maderas tipo aspen de \$415 por m³, para y para maderas tipo poplar de \$490 por m³, para pasto de \$495 por m³ y para rastrojo de maíz de \$375 por m³ de etanol.

En el análisis del efecto del tamaño de planta al precio de venta del etanol, muestran que en un intervalo de aumento de procesamiento 1000 a 4000 toneladas materia prima por día, el precio disminuye debido a la economía de la escala, aunque el cambio más drástico se observa en el aumento de 1000 a 2000 toneladas procesadas y posteriormente el decremento del precio de venta por aumento en el tamaño de procesamiento disminuye a una relación mucho menor. Tanto para pastos como para rastrojo de maíz un incremento mayor al procesamiento de 4000 toneladas diarias no contribuye en la disminución del precio de venta del etanol. Concluyendo así que tamaño más adecuado de producción debería encontrarse entre un rango de 2000 a 4000 toneladas diarias, en donde el costo de venta de etanol se encontraría más bajo.

Capítulo 3

Diseño, modelamiento y costeo del proceso

El presente capítulo tiene la intención de mostrar los modelos utilizados para llevar a cabo la simulación del proceso de etanol, así como las reglas heurísticas y ecuaciones de costeo que se utilizaron para determinar la viabilidad del proceso. Una gran variedad de biocombustibles puede producirse a partir

de la bioconversión de sustancias contenidas en los cultivos agrícolas y sus residuos. La conversión de azúcares, almidón y otros compuestos orgánicos en etanol o algún subproducto puede realizarse de manera química, enzimática o microbiana. Todos los procesos químicos, enzimáticos o biológicos pueden ser descritos matemáticamente para simular el bioproceso.

En 2011, de acuerdo al Balance Nacional de Energía (BNE) se consumieron más de 301 mil m³ de gasolina en México, la cuál se oxigena con MTBE. A nivel mundial se ha mostrado la viabilidad de las gasolinas oxigenadas con etanol, siendo la más prometedoras la que contiene 10 % v/v de etanol (E10) debido a que los motores no necesitan modificación alguna. Algunos estudios muestran que el diseño óptimo de conversión de lignocelulósicos a etanol debería ser alrededor de 90 ton/h [46,47]. A partir de esto, se considera una capacidad de procesamiento de 98 ton/h para una obtención aproximada de 19 m³/h de etanol. De manera general el proceso consiste en una etapa de pretratamiento termoquímico catalizado con ácido sulfúrico, una hidrólisis enzimática con celulasas y β -glucosidasa, seguida de una fermentación con *Saccharomyces cerevisiae*. El producto es purificado posteriormente por medio de destilación, en esta parte, se realiza la comparación energética y económica al utilizar dos métodos de destilación, 1) destilación con cambio de presión (SPD) y 2) destilación extractiva de pared dividida (E-DWCD).

Cada uno de los procesos donde se involucran reacciones (químicas o biológicas) se resolvió a partir de modelos matemáticos obtenidos de la literatura. A continuación se hace una descripción detallada de cada etapa, así como sus condiciones de operación y modelos matemáticos utilizados.

3.1. Etapas para la producción de etanol

Para poder procesar el olote es necesario romper las cadenas poliméricas y permitir la disponibilidad de la celulosa para su posterior hidrólisis y fermentación. El olote de maíz tiene una composición promedio de 38 %w de celulosa, 35.3 %w de hemicelulosa, 18.2 %w de lignina, 6.8 %w de cenizas y 1.6 %w de extractivos.

3.1.1. Pretratamiento Termoquímico

La etapa de pretratamiento es una explosión de vapor catalizada con ácido sulfúrico por media hora de operación, donde se lleva a cabo la autohidrólisis de la hemicelulosa reduciendo la formación de inhibidores como el furfural. El proceso de sacarificación se lleva a cabo con celulasas obtenidas de *Trichoderma reesei* durante 48 horas para convertir la celulosa disponible en glucosa fermentable y reduciendo al mismo tiempo celobiosa residual. Toda la glucosa disponible es después fermentada por *Saccharomyces cerevisiae* durante 48 horas. La corriente fermentada debe ser purificada en un sistema de destilación de cambio de presión o destilación azeotrópica de pared dividida durante 24 horas de proceso continuo.

La etapa de pretratamiento tiene la intención de eliminar la mayor cantidad de hemicelulosa posible con la menor cantidad de productos indeseables posibles y de degradación de celulosa. Para éste proceso se utiliza un tratamiento termoquímico de explosión de vapor catalizados con ácido sulfúrico al 1.5 %v/v a 190°C por 30 min y 12 psi de presión con una carga total de sólidos del 20 %. El pretratamiento puede analizarse dividiendo las reacciones en dos mecanismos. El primer mecanismo es la autohidrólisis de la

hemicelulosa, de acuerdo a la fracción cristalina de ésta. El olote contiene 3 fracciones, siendo la primera la más cristalina (xy_1) y la última, la más amorfa (xy_2). Éste proceso exhibe la solubilización de cada fracción en forma de xilooligómeros, llevando así el segundo mecanismo que respecta a la conversión de los xilooligómeros en los productos finales como lo son la xilosa, la arabinosa, el ácido acético y el furfural. La xilosa y arabinosa son azúcares deseados pero que son degradados debido al efecto del ácido. Éstos mecanismos se muestran en la Figura 3.1

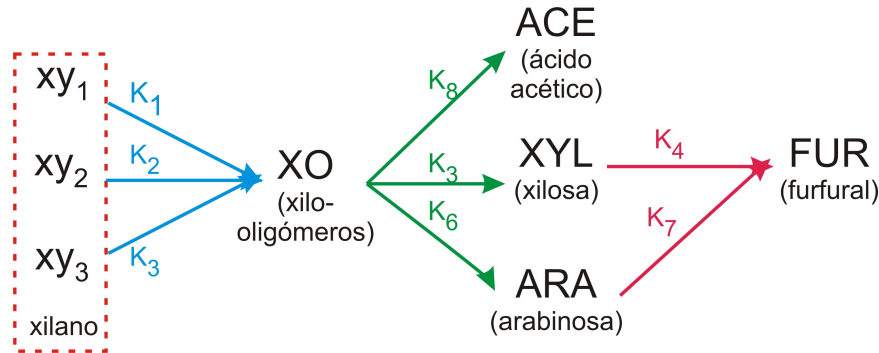


Figura 3.1: Mecanismos de degradación por efecto del pretratamiento [40]

Los mecanismos de degradación y sus modelos fueron propuestos por Nabarlatz en el 2007 [40]. El modelo toma en consideración que la composición de las fracciones cristalinas de la hemicelulosa no cambian, que no existe una formación directa de monómeros desde la hemicelulosa sino una depolimerización de los oligómeros. Las velocidades de la formación de monómeros a partir de los oligómeros son independientes a la masa molar, estructura y composición de los oligómeros. Existe una dependencia de primer orden en la velocidad de reacción. El modelo cinético se muestra de las ecuaciones 3.1 a la 3.7. La ecuación 3.1 corresponde a la isoterma de Lagmuir para el cálculo de la velocidad de reacción (r_a), donde K_{l_o} son las constantes de equilibrio y E_a representa las energías de activación; ambas determinadas experimentalmente. R es la constante universal de los gases dada en $KJ/mol \cdot K$ y T es la temperatura del proceso dada en K . Cada uno de los valores de las constantes utilizadas en el modelo se presentan en la tabla 3.1, mientras las constantes de la fracción particulares del olote, así como los valores iniciales de cada fracción cristalina se muestran en la tabla 3.2.

Las ecuaciones 3.2 a la 3.7 describen los balances de materia de cada especie en la autohidrólisis de la hemicelulosa en forma de ecuaciones diferenciales, refiriendo al cambio en la concentración de cada compuesto presente respecto al tiempo. Particularmente la ecuación 3.2 define como cada fracción de la hemicelulosa es degradada individualmente dependiendo de su respectiva velocidad de reacción. La ecuación 3.3 determina el cambio en la concentración global de la hemicelulosa. La ecuación 3.4 describe la formación de los xilooligómeros a partir de la hemicelulosa. Las ecuaciones 3.5 a 3.7 describen la formación de los productos finales, la ecuación 3.5 describe la formación de azúcares simples (xilosa y arabinosa), mientras la ecuación 3.6 y 3.7 describen la formación del ácido acético y el furfural respectivamente.

Cálculo de las velocidades de reacción

$$ra_l = K_{lo} \cdot \exp\left(\frac{-Ea}{R \cdot T}\right) \quad (l = 1..,8) \quad (3.1)$$

Degradación de hemicelulosa

$$\frac{d(Cxy_l)}{dt} = -ra_l \cdot Cxy_l \quad (l = 1..,3) \quad (3.2)$$

$$\frac{d(C_{14})}{dt} = \sum_{l=1}^3 (ra_l \cdot Cxy_l) - \left[\sum_{l=5}^7 \left(ra_l \cdot \frac{CXO_i}{\sum_{l=1}^3 (CXO_i)} \right) \right] \cdot C_{14} \quad (i = 11, 15, 16) \quad (3.3)$$

Formación de xylooligómeros

$$\frac{d(CXO_i)}{dt} = \sum_{i=1}^3 (ra_l \cdot f_{(l,i)} \cdot Cxy_l) - ra_{l'} \cdot \frac{CXO_i}{\sum_{i=1}^3 (CXO_i)} \cdot C_{14} \quad \left(\begin{array}{l} i = 11, 15, 16 \\ l = 1..,3 \\ l' = 5..,7 \end{array} \right) \quad (3.4)$$

Formación de productos finales

$$\frac{d(C_i)}{dt} = ra_l \cdot \frac{CXO_i}{\sum_{i=1}^3 (CXO_i)} - ra_{l'} \cdot C_i \quad \left(\begin{array}{l} i = 11, 15, 16 \\ l = 1..,3 \\ l' = 5..,7 \end{array} \right) \quad (3.5)$$

$$\frac{d(C_{16})}{dt} = ra_7 \cdot \frac{CXO_i}{\sum_{i=1}^3 (CXO_i)} \cdot C_{14} \quad (3.6)$$

$$\frac{d(C_{17})}{dt} = ra_7 \cdot C_{11} - ra_8 \cdot C_{15} \quad (3.7)$$

Cuadro 3.1: Constantes de equilibrio y Energías de activación en el modelo de pretratamiento

Número	Reacción	$\ln(K_{lo})[min^{-1}]$	Ea_l [KJ/mol]
1	$C_{6'} \rightarrow C_{14}$	31.52	127.3
2	$C_{6''} \rightarrow C_{14}$	61.41	251.7
3	$C_{6'''} \rightarrow C_{14}$	0	0
4	$C_{14} \rightarrow C_{11}$	27.55	119
5	$C_{11} \rightarrow C_{17}$	29.36	122.5
6	$C_{14} \rightarrow C_{15}$	25.08	106
7	$C_{15} \rightarrow C_{17}$	29.82	125.2
8	$C_{14} \rightarrow C_{16}$	14.18	65.1

Cuadro 3.2: Constantes del modelo de pretratamiento

Constante	Valor	Constante	Valor
$f_{(1,11)}$	0.779	$f_{(3,11)}$	0
$f_{(1,15)}$	0.101	$f_{(3,11)}$	0
$f_{(1,16)}$	0.12	$f_{(3,11)}$	0
$f_{(2,11)}$	0.895	$f_{(3,11)}$	80.3
$f_{(2,15)}$	0.044	$f_{(3,11)}$	19.7
$f_{(2,16)}$	0.061	$f_{(3,11)}$	0

3.1.2. Hidrólisis enzimática

La obtención de azúcares fermentables a partir de celulosa es una de los pasos principales en la producción de etanol. Entre los procesos de hidrólisis, la hidrólisis enzimática de celulosa tiene una serie de ventajas sobre las técnicas de conversión químicas, tales como la hidrólisis ácida, por su alto rendimiento, bajo consumo energético, bajo costo y mínima formación de productos no deseados [58]. La hidrólisis enzimática es considerada un cuello de botella en el precio de venta del etanol debido a la falta de datos experimentales para la optimización y evaluación económica. La hidrólisis de la celulosa se realiza por una acción sinérgica, donde las enzimas endo- β -1,4-glucanasa (EG), exo- β -1,4-celobiohidrolasa (CBH) y exo- β -1,4-glucanoglucohidrolasa producen celobiosa y glucosa; después, la celobiosa es hidrolizada a glucosa por la enzima β -glucosidasa [30]. El proceso de hidrólisis se realiza con una carga de sólidos del 27.5 %w/w del sólido pretratado, una carga enzimática de 15FPU/g-celulosa del complejo enzimático (EG, CBH y exo- β -1,4-glucanoglucohidrolasa) y 15CBU/g-celulosa de β -glucosidasa. La temperatura de incubación es de 50°C, la velocidad de agitación es de 150 rpm y un pH inicial de 5.0.

El modelo de hidrólisis propuesto por Kadam y Zheng en 2004 [68, 26] parte de una secuencia de reacciones que forman la base del mismo, éstas se muestran en la figura 3.2. Las reacciones 1, 2 y 3 están caracterizadas por su respectiva velocidad de reacción (r_9 , r_{10} y r_{11}). La ruta representada por la velocidad 9 (r_9) es realizada por las enzimas EG y CBH, la ruta de la velocidad 10 (r_{10}) es realizada por las enzimas CBH y exo- β -1,4-glucanoglucohidrolasa, finalmente la ruta 11 (r_{11}) es realizada por la enzima β -glucosidasa. Las flechas con línea sólida representan las rutas de reacción, mientras las líneas punteadas representan la inhibición de cada azúcar a la correspondiente enzima. El modelo también es validado para concentraciones iniciales de lignina y hemicelulosa.

El modelo de hidrólisis se muestra de las ecuaciones 3.8 a la 3.18. La ecuación 3.8 representa características estructurales como la cristalinidad, grado de polimerización y accesibilidad del sustrato nombrado como reactividad del sustrato (R_s), permitiendo el comportamiento bifásico del modelo entre las regiones amorfas y cristalinas. Las ecuaciones 3.9 y 3.10 describen la adsorción del complejo enzimático EG/CBH en la celulosa ($m=1$), del complejo EG/CBH/ β -glucosidasa en la lignina ($m=2$) y del complejo EG/CBH/ β -glucosidasa en la xilosa ($m=3$). Las ecuaciones 3.11 y 3.12 expresan la concentración de los complejos enzimáticos iniciales.

Las ecuaciones 3.13 y 3.15 son las velocidades de reacción descritas en la figura 3.2. La ecuación 3.13 describe la conversión de celulosa a celobiosa con inhibición competitiva de glucosa y celobiosa. La ecuación 3.14 representa la conversión directa de celulosa a glucosa con inhibición competitiva de

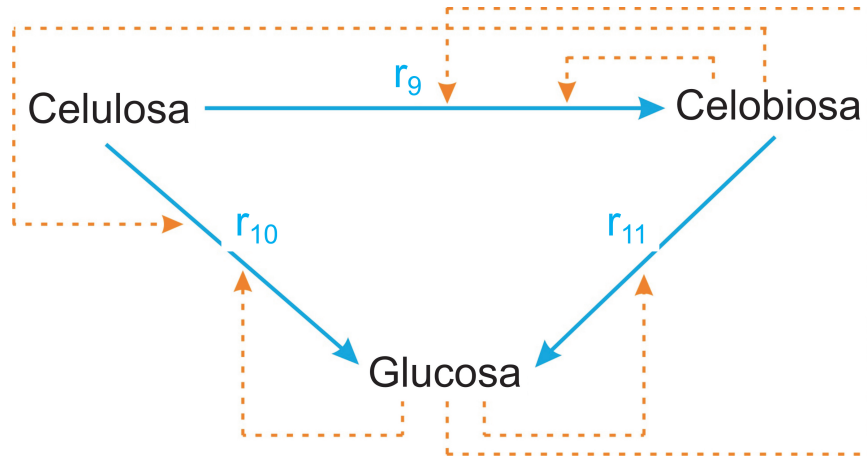


Figura 3.2: Secuencias de reacción del modelo de hidrólisis [68]

glucosa y celobiosa. La ecuación 3.15 representa al conversión de celobiosa a glucosa con inhibición competitiva de la glucosa. La ecuaciones 3.16 a 3.18 son los balances diferenciales de la celulosa, glucosa y celobiosa respectivamente.

Reactividad del sustrato

$$R_s = \gamma \left(\frac{C_5}{C_{(5,7)}} \right) \quad (3.8)$$

Adsorción enzimática por isoterma de Langmuir

$$A_m = \frac{E_m \cdot Kad_m \cdot C_{(9,8)} \cdot C_i}{1 + Kad_m \cdot C_{(9,8)}} \quad \left(\begin{array}{l} m = 12 \\ i = 5, 7 \end{array} \right) \quad (3.9)$$

$$A_3 = \frac{E_3 \cdot Kad_3 \cdot C_{(9,8)} \cdot C_7}{1 + Kad_3 \cdot C_{(10,8)}} \quad (3.10)$$

Concentraciones enzimáticas

$$C_{(9,9)} = C_{(9,8)} - A_1 - A_2 \quad (3.11)$$

$$C_{(10,9)} = C_{(10,8)} - A_3 \quad (3.12)$$

Velocidades de reacción competitivas

$$ra_9 = \frac{K_1 \cdot A_1 \cdot R_s \cdot C_{15}}{1 + \sum_i \left(\frac{C_i}{KI_{(1,i)}} \right)} \quad (i = 4, 11, 12) \quad (3.13)$$

$$ra_{10} = \frac{K_2 \cdot (A_3 + A_2) \cdot R_s \cdot C_{15}}{1 + \sum_i \left(\frac{C_i}{KI_{(2,i)}} \right)} \quad (i = 4, 11, 12) \quad (3.14)$$

$$ra_{11} = \frac{K_3 \cdot A_3 \cdot C_{12}}{1 + \sum_i \left(\frac{C_i}{KI_{(1,i)}} \right)} \quad (i = 4, 11, 12) \quad (3.15)$$

Balances de materia para la formación de productos finales en la hidrólisis enzimática

$$\frac{dC_5}{dt} = -ra_9 - ra_{10} \quad (3.16)$$

$$\frac{dC_{12}}{dt} = 1,056ra_9 - ra_{11} \quad (3.17)$$

$$\frac{dC_4}{dt} = 1,1116ra_{10} + 1,052ra_{11} \quad (3.18)$$

3.1.3. Fermentación microbiana

El modelamiento y diseño de los bioreactores están basados la cinética del crecimiento microbiano y de la formación de producto. Los pasos para el diseño basados en la cinética microbiana incluyen expresiones de crecimiento, decaimiento y velocidades de formación de producto incluidas en los modelos del balance de masa.

La fermentación es modelada considerando una cinética intrínseca para un crecimiento celular y producción de etanol continuos y es utilizado para predecir el comportamiento cinético, principalmente cuando se ocupan bajas relaciones de dilución. El modelo es una expansión del de Monod y considera la inhibición del crecimiento por presencia de glucosa y etanol descrito por Ge y Bai en 2006 [20]. El modelo no considera el consumo del sustrato debido a que es un sistema continuo, sin embargo en las ecuaciones se presenta como sustrato residual (S_R) para poder determinar los balances de materia presentes en la simulación.

El proceso de fermentación se lleva a cabo con una concentración inicial de glucosa de 156.7 Kg/m^3 y de 0.1 g/L de *S. cerevisiae* a una temperatura y pH controlados de 30°C y 4.5 respectivamente.

Las ecuaciones 3.19 y 3.20, representan el balance de materia para el crecimiento microbiano y la formación de etanol, respectivamente, donde μ es l velocidad de crecimiento microbiano, D es la velocidad de dilución y X es la concentración de la biomasa. La ecuación 3.21 representa el consumo de glucosa residual. La ecuación 3.22 representa el coeficiente de la velocidad de crecimiento específico, mientras que la ecuación 3.23 representa el coeficiente de la velocidad de producción específica, donde μ_{max} es la velocidad máxima del crecimiento específico, k_s y k_{sp} son las constantes de crecimiento y producción de etanol de Monod, S y P son las concentraciones de glucosa y etanol respectivamente. k_1 y k_{1p} son las constantes de inhibición de crecimiento y formación de producto debido a la concentración de sustrato respectivamente; y α y θ son las constantes de inhibición de crecimiento y formación de producto debido a la presencia del etanol.

$$\frac{dX}{\partial t} = \mu * X - D * X \quad (3.19)$$

$$\frac{dP}{\partial t} = v * X - D * P \quad (3.20)$$

$$\frac{dS_R}{\partial t} = S_R * \mu - V * X - D * P \quad (3.21)$$

$$\mu = \frac{\mu_{max} * S}{\left(k_s + S + \frac{S^2}{k_1}\right)} * \left(1 - \frac{P}{P_{max}}\right)^\alpha + \mu_0 \quad (3.22)$$

$$v = \frac{v_{max} * S}{\left(k_{sp} + S + \frac{S^2}{k_{1p}}\right)} * \left(1 - \frac{P}{P_{max}}\right)^\theta + v_0 \quad (3.23)$$

$$(3.24)$$

Las constantes utilizadas para el presente modelo se muestran en la tabla 3.3.

Cuadro 3.3: Valores de las constantes en el modelo del fermentación

Constante	Valor	Constante	Valor
μ_{max} [h^{-1}]	0.584	α	3.68
P_{max} [gl^{-1}]	85	θ	1.72
μ_0 [h^{-1}]	0.004	D [h^{-1}]	0.13
v_0 [h^{-1}]	0.060	h	0.1
v_{max} [h^{-1}]	1.998	TIMF	300
k_1 [gl^{-1}]	160.7	EXCEW	0
k_s [gl^{-1}]	0.155	YXS	0.1
k_{1p} [gl^{-1}]	366.7	YPS	0.46
k_{sp} [gl^{-1}]	0.427		

3.2. Diseño de equipo

El diseño es un proceso creativo, para lo cual se concibe una solución innovadora al problema. El diseño ocurre cuando una posible respuesta es necesaria por la comunidad o alguna empresa. Se realiza un diseño preliminar del proceso de producción de etanol, para ésto se utilizan diversas reglas heurísticas, es decir reglas que han comprobado su aplicabilidad al diseño de procesos.

A partir de los modelos anteriores se establece el volumen total necesario de reacción, el volumen de operación debe ser dos terceras partes del volumen de un reactor de acuerdo a reglas heurísticas . Los reactores utilizados a nivel industrial pueden variar en un rango entre 50 y 200000 litros [38]. Se selecciona el volumen mayor ($200 m^3$) para el diseño del equipo, debido a que a mayor volumen el costo por unidad de volumen es menor [60]. Para el diseño de los motores de los reactores se toma en cuenta la regla heurística que es necesario un motor de 1 HP por cada 1000 galones de mezcla, y que éstos tienen un 95% de eficiencia por lo que se requiere un motor de 40 HP por cada reactor.

Para determinar el diseño de la potencia de las bombas de alimentación y vaciado de los reactores se considera un flujo volumétrico de $350 \text{ m}^3/\text{h}$ con lo que se obtienen bombas de movimiento positivo de 25 HP. Los tanques de almacenamiento tanto de materia prima como de producto se diseñan a partir de que la altura de éstos debe ser 3 veces el diámetro y que el volumen del contenedor deberá ser 3/4 partes el volumen de operación[61].

3.2.1. Diseño de las columnas de destilación

El diseño de las columnas de destilación se llevo a cabo con los módulos propios de Aspen Plus. La salida del conjunto de fermentadores es la entrada para el proceso de purificación, ésta se obtiene a partir del balance de materia de la fermentación y es la misma para ambos sistemas de purificación.

Ambos sistemas de purificación se diseñan a partir del diseño de la columna de cerveza partiendo de métodos cortos de diseño para una sola alimentación, una sola corriente de destilado y una sola corriente de fondo en Aspen Plus con el método de Winn-Underwood-Gilliland (DSTWU), el cuál es útil para realizar los estimados iniciales del mínimo número de etapas, la relación de reflujo mínima y de la etapa de alimentación demás de los estimados iniciales para los métodos rigurosos. Termodinámicamente la mezcla agua-etanol puede describirse a partir de la ecuación de estado de Wilson/Redlich-Kwong y la ley de Henry útil para cuando se tiene la presencia de una mezcla noideal que contiene componentes polares.

Para la SPDC, una vez obtenido el diseño de la columna de cerveza, se utiliza el modelo RadFrac que realiza los cálculos de diseño rigurosos para cualquier columna, por lo que es el bloque más usado en la separación en Aspen Plus, con el cuál puede llevarse a cabo la simulación y dimensionamiento de las columnas de destilación. Se utilizan los parámetros obtenidos por DSTWU para alimentar el RedFrac. La columna se duplica para generar la columna de alta presión y se conectan. Para alcanzar la convergencia de ambas columnas, la columna de cerveza tiene un condensador parcial, permitiendo que el destilado abandone la columna en fase vapor; por la conexión se agrega un compresor que permita el aumento en la presión. Una vez conectadas las columnas se realiza un análisis de sensibilidad para obtener la mayor pureza y recuperación posible del etanol variando el número de platos (NS), el plato de alimentación (FS), la relación de reflujo (RR), la relación del destilado respecto a la alimentación (D:F) para ambas columnas y la presión de la segunda columna. Al terminar el análisis de sensibilidad si se obtiene la pureza deseada pero una baja recuperación de etanol, por lo que se decide recircular el destilado de la columna de alta presión a la de baja presión disminuyendo la presión por medio de dos bombas de avance positivo y se vuelve a realizar el análisis de sensibilidad hasta obtener alta recuperación y alta pureza de etanol.

Para la ED-DEWC, se parte del diseño de la columna de cerveza y se alimentan los datos a la columna RadFrac y se realiza un análisis de sensibilidad para obtener la máxima pureza con la máxima recuperación de etanol en el destilado. A partir de los datos obtenidos se realiza la simulación del prefractionador conectado al rectificador partiendo del diseño presentado por Kiss [29] utilizando la columna RadFrc de Aspen Plus. Las tres columnas se conectan y simulan. Se realiza un análisis de sensibilidad en el prefractionador y rectificador variando el número de platos (NS), el plato de alimentación (FS), la relación de reflujo (RR) y la relación del destilado respecto a la alimentación (D:F) para ambas columnas y así obtener la configuración donde se obtenga la mayor pureza y recuperación

tanto del solvente como del etanol.

El diámetro de columnas de destilación se obtiene en Aspen Plus considerando platos de válvulas y un espaciado entre platos de 0.6 metros.

3.3. Estimación de costos

Para determinar el costo de venta del etanol, es necesario determinar el costo fijo de inversión referidos al costo de adquisición e instalación del equipo, además de determinar el costo de manufactura, que es el necesario para llevar a cabo el procesamiento del etanol. También es necesario considerar la depreciación del equipo, la tasa de retorno y la tasa impuestos.

3.3.1. Costo fijo de inversión

El costo fijo de inversión (FCI) es la cantidad de dinero que se requiere para iniciar un proyecto o procesamiento de algún producto, éste depende de si el proyecto se realiza en un terreno desocupado o se realizan pequeñas alteraciones a una instalación ya existente. En el caso del proyecto, se considera un terreno completamente desocupado. El costo fijo de inversión debe incluir el efecto por contingencia e impuestos, así como los costos por construcción de edificios auxiliares. El FCI puede calcularse a partir de la ecuación 3.25 donde se suman los costos totales de adquisición de cada equipo (C_{BM}) multiplicado por un factor que incluye los costos de contingencia, impuestos y de edificios auxiliares. n representa el número total de equipos.

$$FCI = 1,68 \sum_{i=1}^n C_{BM,i} \quad (3.25)$$

Costo de equipo

La manera en que se determina el costo del equipo es por la técnica del costeo de módulo, que es muy común de usarse en una nueva planta. Se acepta como la mejor técnica para la estimación preliminar de costeo. Ésta técnica de costeo relaciona todos costos necesarios para la compra de equipo evaluada a condiciones base. Las desviaciones de éstas condiciones base se manejan utilizando factores de multiplicación que dependen de cada equipo, presión del sistema y materiales de construcción. La ecuación 3.26 es utilizada para calcular el costo total de adquisición del equipo, donde C_{BM} es el costo total del equipo que incluye el costo directo y el indirecto para cada unidad, F_{BM} es el factor de multiplicación que incluye la corrección por el material de construcción y la presión del sistema. C_p^0 es el precio de adquisición del equipo en condiciones base, considerando el material de construcción de acero al carbón a condiciones ambientales. Debido a la importancia de ésta técnica de estimación de costo, se describe con mayor detalle en la tabla 3.4, donde el costo total es la suma de los costos directos e indirectos. Los costos directos (C_{DE}) incluyen al costo de adquisición de producto (C_p^0), el costo por modificación de material (C_M) y el costo por instalación (C_L). Los costos indirectos (C_{IDE}) incluyen los costos de entrega (C_{FIT}), generales (C_O) y de ingeniería (C_E). Las variables α representan las constantes de multiplicidad que se aplican a cada tipo de costo.

$$C_{BM} = C_p^0 F_{BM} \quad (3.26)$$

Cuadro 3.4: Ecuaciones para evaluar costo directo, indirecto total de adquisición

Factor de costo	Ecuación básica	Factor de multiplicidad
Directo		
a. Equipo	C_p^0	1.0
b. Material	$C_M = \alpha_M C_p^0$	α_M
c. Trabajo	$C_L = \alpha_L (C_p^0 + C_M)$	$(1 + \alpha_M)\alpha_L$
Total directo	$C_{DE} = C_p^0 + C_M + C_L$	$(1 + \alpha_M)(1 + \alpha_L)$
Indirecto		
a. Entrega	$C_{FIT} = \alpha_{FIT} (C_p^0 + C_M)$	$(1 + \alpha_M)\alpha_{FIT}$
b. Generales	$C_O = \alpha_O C_L$	$(1 + \alpha_M)\alpha_L\alpha_O$
c. Ingeniería	$C_E = \alpha_E (C_p^0 + C_M)$	$(1 + \alpha_M)\alpha_E$
Total indirecto	$C_{IDE} = C_{FIT} + C_O + C_E$	$(1 + \alpha_M)(1 + \alpha_L\alpha_O + \alpha_E)$
Costo total equipo	$C_{BM}^0 = C_{IDE} + C_{DE}$	$(1 + \alpha_M)(1 + \alpha_L + \alpha_{FIT} + \alpha_L\alpha_O + \alpha_E)$

El costo inicial del equipo (C_p^0) a presión de operación ambiente y utilizando acero al carbón como material de construcción se toman de un ajuste de la ecuación 3.27, donde A es la capacidad o parámetro de tamaño del equipo, los datos K_1 , K_2 y K_3 son los parámetros de ajuste de la ecuación, sus valores se dan en la tabla 3.5 y son específicos para cada uno de los equipos utilizados en el proceso. Éstos son valores dados al 2001.

$$\log_{10}C_p^0 = K_1 + K_2\log_{10}(A) + K_3[\log_{10}(A)]^2 \tag{3.27}$$

Cuadro 3.5: Datos de costo de equipo

Equipo	K_1	K_2	K_3	Capacidad, unidades
Reactor ó fermentador	4.1052	0.532	-0.0005	Volumen, m^3
Filtro prensa	4.2756	0.352	0.0714	Área, m^2
Bomba desplazamiento positivo	3.4771	0.135	0.1438	Energía suministrada, KW
Tanque de almacenamiento	4.8509	-0.3973	0.1445	Volumen, m^3
Rehervidor Kettle	4.4646	-0.5277	0.3955	Área, m^2
Condensador tubo en U	4.1884	-0.2503	0.1974	Área, m^2
Torres de destilación	3.4974	0.4485	0.1074	Volumen, m^3
Empaque de destilación (Válvulas)	3.3322	0.4838	0.3434	Área, m^2

El costo inicial del producto tiene un efecto respecto al tiempo en que se adquiere. Los datos dados son al año 2011, entonces es necesario actualizar el costo de adquisición considerando las condiciones de inflación. Ésto puede lograrse a partir de la ecuación 3.28 donde se actualiza el costo del equipo (C_p^0) del tiempo 1 al tiempo 2 a partir de los índices de costo 1 y 2, refiriendo el subíndice 2 al tiempo más actualizado y el subíndice 1 al tiempo de referencia. Los valores de los subíndices de costo se toman del *Chemical Engineering Plant Cost Index (CEPCI)*, el índice 1 es del 2001 [60] mientras que el índice 2 refiere a los índices actualizados a febrero 2013 [15]. Para el 2001 el CPCEI es de 394, mientras que para Febrero del 2013 el CPCEI es de 569.9.

$$C_{p2}^0 = C_{p1}^0 \left(\frac{I_2}{I_1} \right) \quad (3.28)$$

Para algunos procesos el factor de multiplicación ya se encuentra resumido, y para procesos a condiciones cercanas a las ambientales, tal es el caso para los reactores, donde su factor es de 4.0, para los filtros prensa es de 1.8, mientras que para las columnas de destilación es de 6.0. Para el resto de equipos utilizados, intercambiadores de calor, tanques de proceso y bombas, el factor de multiplicación se determina a partir de la ecuación de Guthrie 3.29 donde los subíndices M y P hacen referencia a los factores por cambio de material y por el cambio de presión y las constantes B_1 y B_2 son las constantes de Guthrie mostrados en la tabla 3.7.

$$F_{BM} = B_1 + B_2 \alpha_M \alpha_P \quad (3.29)$$

Cuadro 3.6: Constantes de factor de mutiplicidad de acuerdo a Guthrie

Tipo de equipo	B_1	B_2
Intercambiador de calor tipo tubo en U, kettle y rehervidor	1.63	1.66
Tanques de almacenamiento, incluyendo torres de destilación	2.25	1.82
Bombas	1.89	1.35

El dimensionamiento y costeo de las columnas de destilación, así como de los condensadores y rehervidores necesarios en los métodos de purificación se realizan por la herramienta propia de Aspen Plus, Aspen Process Economic Analyzer.

3.3.2. Costo de manufactura

Existen diversos elementos que influyen en el costo de manufactura (COM), los tres principales son los costos directos (DMC), los costos fijos (FMC) y los costos generales (GE). Los costos directos incluyen los costos de materias primas (C_{RM}), los costos por tratamiento de residuos (C_{WT}), los costos por servicios (C_{UT}) y los costos por mano de obre (C_{OL}). Los costos indirectos incluyen los costos por depreciación, por impuestos y por seguros. Los costos generales incluyen a los costos administrativos y de distribución y venta de producto. Los costos directos pueden calcularse a partir de la ecuación 3.30, los costos fijos pueden calcularse partir e la ecuación 3.31 y los costos generales a partir de la ecuación 3.32. Así, el costo total de manufactura puede obtenerse sumando cada uno de los tipos de costo de manufactura, donde se estima como una regla general que la depreciación es el 10% del costo total de inversión ($0,1FCI$), obteniéndose como resultado que el costo total de manufactura puede calcularse a partir de la ecuación 3.33.

$$DMC = C_{RM} + C_{WT} + C_{UT} + 1,33C_{OL} + 0,069FCI + 0,03COM \quad (3.30)$$

$$FMC = 0,708C_{OL} + 0,068FCI + \text{depreciación} \quad (3.31)$$

$$GE = 0,177C_{OL} + 0,009FCI + 0,16COM \quad (3.32)$$

$$COM = 0,280FCI + 2,73C_{OL} + 1,23(C_{UT} + C_{WT} + C_{RM}) \quad (3.33)$$

Costo de mano de obra

El costo de mano de obra se calcula a partir de la ecuación 3.34. El valor de 4.5 es un factor que indica que es necesario contratar 4.5 operarios por cada operario para que funcione la planta en todo momento, considerando una operación de 350 días al año y 3 turnos de ocho horas al día. S_{op} es el sueldo anual del trabajador, a partir de una operación de 2080 horas anuales dado por Bureau of Labor Statics [42] de Estados Unidos, de 59580 dólares anuales. N_{OL} es el número de operarios por turno, P es el número de pasos de procesamiento que incluye partículas sólidas tales como transportación y distribución, cambio de tamaño de partícula y remoción de sólidos. N_{np} es el número de procesos que no ocupan procesamiento de sólidos e incluye compresión, calentamiento, enfriamiento, mezclado y reacción.

$$C_{OL} = 4,5 * Sueldo_{operario} * N_{OL} = 4,5 * S_{op} * (6,29 + 3,17P^2 + 0,23N_{np})^{0,5} \quad (3.34)$$

Costo de tratamiento de residuos

El costo de tratamiento de residuos incluye el costo de disposición de residuos líquidos y sólidos, y el costo de tratamiento de aguas residuales. El costo de disposición de residuos es de \$36 por tonelada para materiales no peligrosos.

El agua obtenida como desecho del proceso debe tratarse antes de abandonar el proceso, sin embargo no se considera la existencia de una planta tratadora de aguas pero si el costo de su tratamiento. El costo de tratamiento del agua residual se determina a partir de estándares fijos [60], en el caso del proceso es necesario un tratamiento primario (filtración), un secundario por lodos activados y un terciario que incluye procesamiento térmico. El costo del tratamiento primario es de 41 dólares por cada 1000 m^3 procesados, el del tratamiento secundario es de \$43 por cada 1000 m^3 procesados y el costo del tratamiento terciario es de \$56 por cada mil m^3 de agua procesada.

Los costos de tratamiento de residuos se encuentran referenciados al 2008, por lo que sería necesario actualizar el costo por medio del método de los índices CEPCI utilizando la ecuación 3.28. El índice de referencia al 2008 es de 575.4, con lo cuál el factor de corrección de precio es de $0.986 \simeq 1$, por lo cuál no será necesario usar factor de corrección.

Costo de servicios auxiliares

El cálculo de costo de servicios se asocia al suministro de los servicios para cada proceso tal como la energía eléctrica, el vapor de calentamiento y el agua de enfriamiento. A partir de los balances de masa y energía se obtiene la energía necesaria para cada uno de los motores de los reactores y de las bombas utilizadas en el proceso diseñados por reglas heurísticas. A partir del diseño de las columnas de destilación para ambos sistemas de purificación se obtiene la cantidad necesaria de vapor, tanto de alta presión para la columna de alta presión, como de baja presión para el resto de columnas. El calor necesario para la operación de los reactores (Q_R) se obtiene considerando que las corrientes están compuestas principalmente por agua y el restante por sólidos propios del olote. El calor se calcula a

partir de la ecuación 3.35 donde n es el número de reactores necesarios para etapa del proceso, m es la masa procesada en cada reactor y el C_p es la capacidad calorífica para agua como gas ideal que considera el cambio de fase en el pretratamiento y para líquido en el resto de las etapas. T_1 es la temperatura de alimentación al reactor mientras que T_2 es la temperatura de operación del mismo. Una vez obteniendo la cantidad necesaria de vapor, agua de enfriamiento y electricidad, se considera que el proceso no contará con una planta productora de éstos servicios sino los adquirirá de manera externa, tomando en cuenta los precios mostrados en la tabla ref

$$Q_R = n * m * \int_{T_1}^{T_2} C_{pmezcla} dT \quad (3.35)$$

Cuadro 3.7: Constantes de factor de mutiplicidad de acuerdo a Guthrie

Servicio	Descripción	Costo [\$/GJ]
hline Vapor para rehervidores	De baja presión (5 bar y 160°C)	13,28
	Alta presión (41 bar y 254°C)	17.70
Agua de enfriamiento	Agua de enfriamiento de proceso, de 20 a 45°C	0.354
Distribución eléctrica	110V, 220V y 440V	16.8

Costo de materia prima

A partir de los balances de materia utilizando los modelos cinéticos, se determina la cantidad de materia prima necesaria para el proceso anualmente, se busca el costo por unidad de masa o volumen de cada materia prima a partir del Chemical Market Reporter (CMR) y se multiplica por la masa total anual necesaria.

3.3.3. Precio de venta, depreciación e impuestos

Para obtener el precio de venta (PV) del etanol, se considera un flujo de efectivo después de impuestos ($ATCF$) igual acero, que depende de las ganancias (R), el costo de manufactura (COM), la depreciación (d) y la tasa de impuestos (t). El precio de venta de etanol se calcula a partir de la ecuación 3.36, donde Pr es la producción de etanol en litros al año.

$$PV = \frac{\left(1 + \frac{1}{t-1}\right) * d + COM}{Prod} \quad (3.36)$$

El equipo y edificios de una planta asociado al proceso tienen una vida finita. El valor de la planta física decrece con el tiempo. Cuando la planta cierra, el equipo de la planta puede ser vendido en una fracción de su costo original (S). La depreciación del capital de inversión es la diferencia entre el flujo negativo al momento de la inversión y el flujo positivo al momento del cierre de la planta.

Para calcular la depreciación del costo fijo de inversión (FCI), se utilizan los métodos de depreciación lineal (d_k^{SL}), el cuál considera una cantidad de depreciación igual para cada año y está dada por la ecuación 3.37, y el método de depreciación de balance de doble declinación (d_k^{DDDB}) dado por la ecuación 3.38. Donde S es el factor de contingencia o tasa de retorno referido a la venta del equipo al cierre de

la planta que para el presente trabajo será del 10%. n es la vida del equipo de procesamiento, que se considerará de 7 años. k indica es el cálculo de depreciación anual.

$$d_k^{SL} = \frac{FCI - S}{n} \quad (3.37)$$

$$d_k^{DDB} = \frac{2}{n} \left(FCI - \sum_{i=0}^{i=k-1} d_i \right) \quad (3.38)$$

Para propósitos de los impuestos, el gobierno no permite que las empresas carguen con los costos totales de inversión en una sola exhibición al momento de la construcción. Al contrario permiten que se cargue solo una parte de la depreciación del capital como gastos de operación cada año hasta que se haya completado la depreciación. Para la mayoría de las empresas grandes, la tasa de impuestos federales (t) es del 35%, aunque puede variar entre el 40 y 50%. Se considerará una tasa de impuestos del 35% para el presente trabajo.

Capítulo 4

Resultados

En éste capítulo se presentan los resultados obtenidos. Se muestran las respuestas cinéticas para el proceso de pretratamiento, hidrólisis y fermentación. Se hace un análisis técnico de los métodos de purificación utilizados (cambio de presión y pared dividida) a partir de sus configuraciones y sus perfiles interetapa de temperatura y composiciones. Se muestra el dimensionamiento de los reactores, filtros, bombas y columnas de destilación del proceso. Se hace un análisis económico por medio del precio de venta del etanol a partir de los métodos de purificación y del uso de dos diferentes métodos de depreciación.

El proceso de producción de bioetanol se realiza en cuatro etapas principales y dos etapas de filtración. Primero se realiza un pretratamiento termoquímico seguido de una etapa de filtración para eliminar la corriente líquida, después se lleva una hidrólisis enzimática seguida de una etapa de filtración para la eliminación de sólidos; la corriente líquida se alimenta a la etapa de fermentación donde se produce el etanol que se purificará, produciéndose así 456 m³ de etanol anhidro diarios. El proceso general descrito se ilustra en la Figura 4.1.

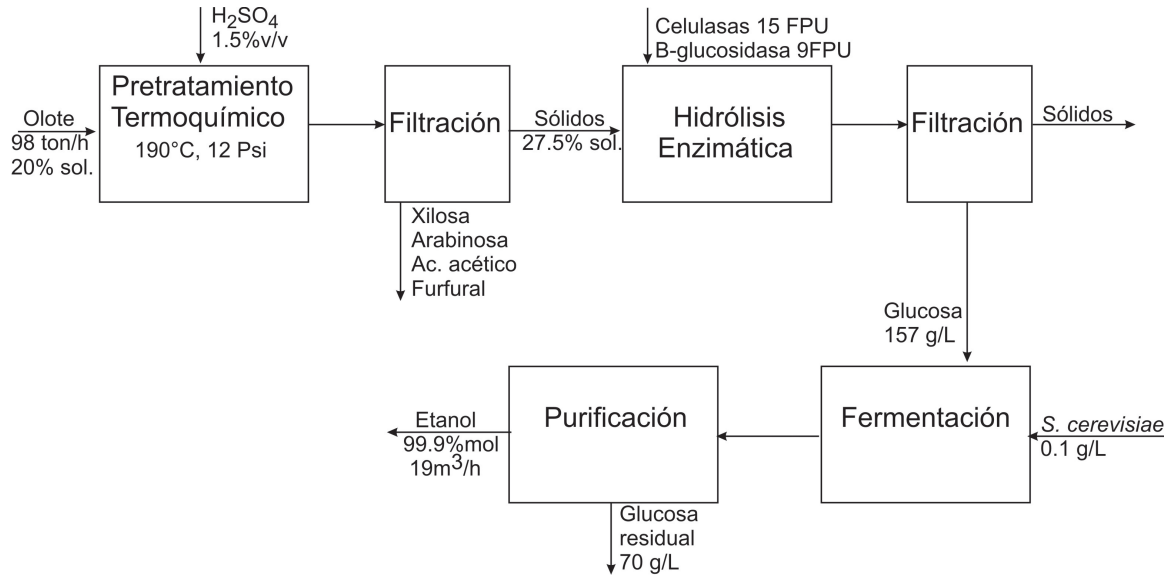


Figura 4.1: Diagrama de bloques general del proceso de producción de etanol

4.1. Respuestas de la producción de etanol

4.1.1. Pretratamiento

El pretratamiento se lleva a cabo con una carga de 20 % de sólidos y 1.5 %v/v de ácido sulfúrico a una temperatura de 190°C durante media hora [40]. Para llevar a cabo éste proceso son necesarios 96 reactores de 200 m³. Cada reactor tiene como finalidad la eliminación de la mayor cantidad posible de hemicelulosa del olate, teniendo como principales productos la arabinosa, el ácido acético y el furfural. El perfil de degradación en el pretratamiento termoquímico se muestra en la Figura 4.2, donde se observa la conversión de hemicelulosa a xilooligómeros del lado izquierdo y la formación de los productos finales (xilosa, arabinosa, ácido acético y furfural) referida al eje derecho.

La salida del proceso de pretratamiento debe separarse en sus fases sólida y acuosa, para remover los inhibidores de la siguiente etapa del proceso que se encuentran en la fase acuosa. Se utilizan filtros prensa con 99 % de eficiencia en la remoción de la fase acuosa y sus componentes. Los filtros seleccionados tienen una capacidad de procesamiento de 106 m³/hr, por lo que se requieren dos filtros que operarían de manera continua por un día.

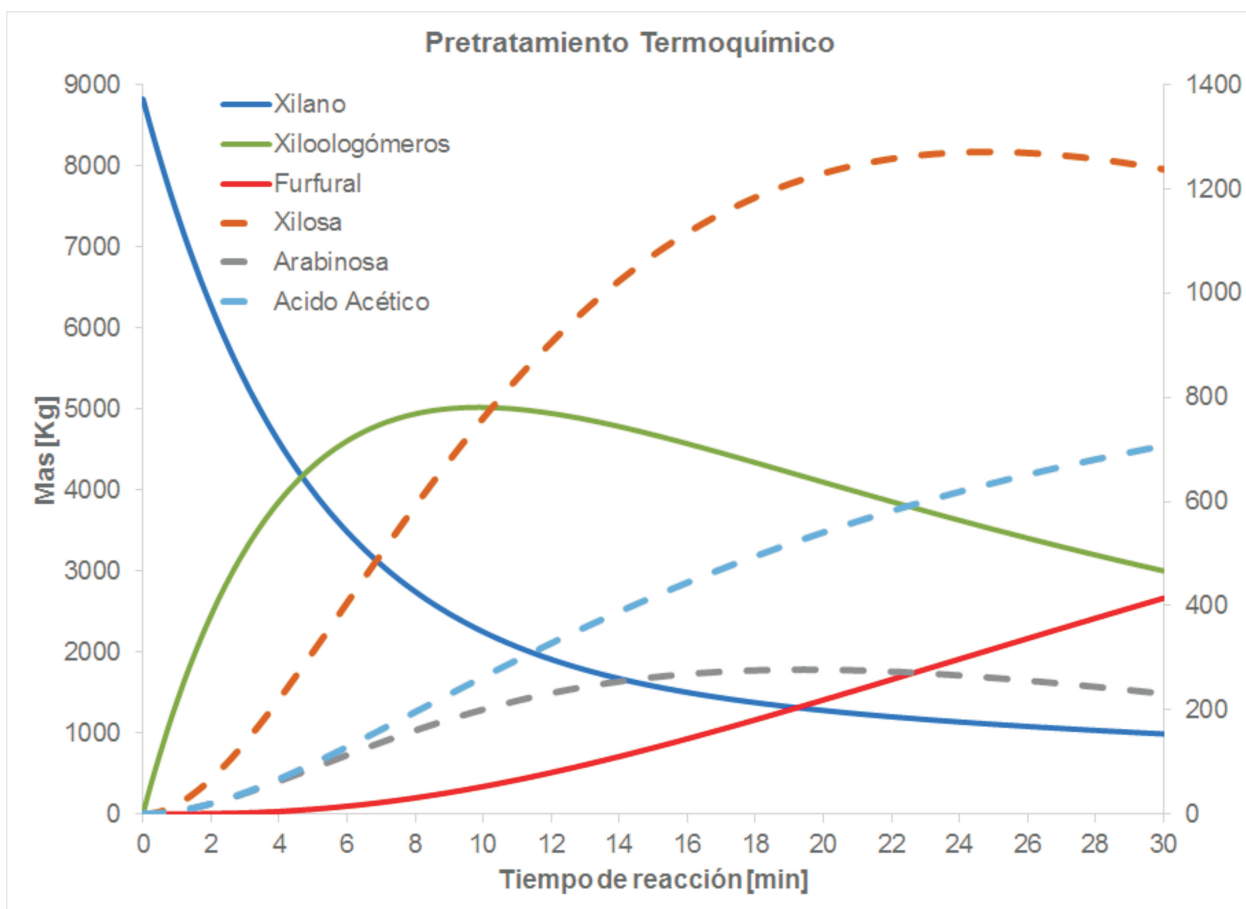


Figura 4.2: Perfil de conversión en el Pretratamiento Termoquímico

4.1.2. Hidrólisis

Se obtienen 1640 toneladas de sólido filtrado que se procesarán en la hidrólisis enzimática con una carga de sólidos del 27.5 %, una alimentación de celulasas de 15 FPU y otra de β -glucosidasa de 9 FPU [68] a 50°C durante 48 horas. Para llevarse a cabo, éste proceso requiere de 52 reactores de 200 m³ cada uno. En cada reactor se lleva a cabo la transformación de celulosa a glucosa a partir del complejo enzimático, además como producto intermedio se obtiene celobiosa. Los perfiles de degradación de celulosa y formación de celobiosa y glucosa se muestran en la Figura 4.3. Los perfiles de degradación de celulosa y formación de glucosa se leen en el eje izquierdo, mientras la formación de celobiosa se lee en el eje derecho.

La glucosa producida en la hidrólisis enzimática en la fase acuosa debe separarse de la fase sólida que aún permanece en el proceso, para esto se ocupan filtros prensa con 99 % de eficiencia en la remoción de sólidos. Los filtros seleccionados tienen una capacidad de procesamiento de 106 m³/hr, con lo que se requieren 2 filtros que operarían de manera continua por un día.

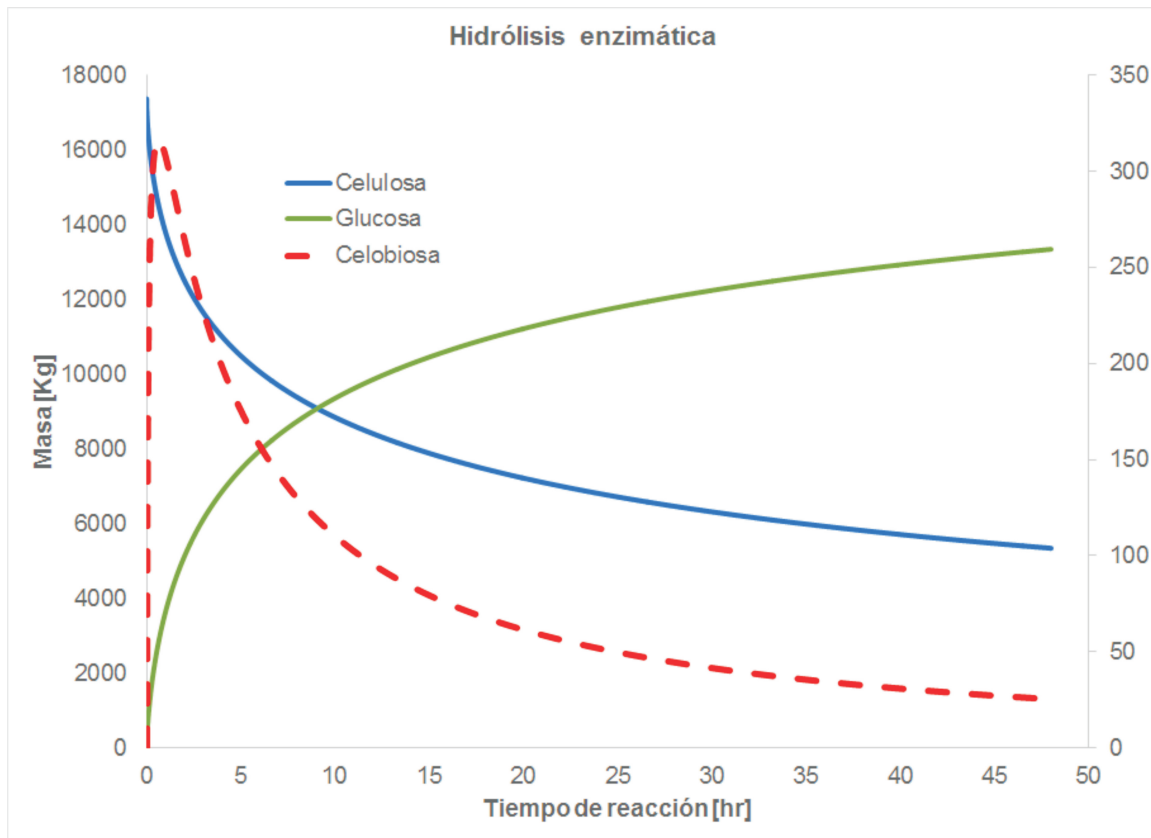


Figura 4.3: Perfil de conversión en la Hidrólisis Enzimática

4.1.3. Fermentación

El líquido obtenido de la filtración se bombea a los fermentadores, donde la glucosa es fermentada a etanol a partir de *Saccharomyces cerevisiae* con una concentración de 0.1 g/L y una concentración inicial de glucosa de 157 g/L aproximadamente [20]. Se obtiene un rendimiento de conversión de glucosa a etanol del 0.46 y de células por glucosa de 0.097 y una concentración residual de 70 g/L de glucosa. Para el proceso de fermentación, se requieren 32 reactores de 200 m³ cada uno. Los perfiles de conversión en la fermentación se muestran en la Figura 4.4. La salida del fermentador es una corriente que contiene 6.2 %w de etanol.

4.1.4. Purificación

Destilación con cambio de presión

El etanol producido en la fermentación se purifica en un sistema de columnas de destilación con cambio de presión. El sistema cuenta con dos columnas, la primera conocida comúnmente como columna de cerveza opera a 1 atmósfera de presión y tiene como objetivo concentrar al etanol hasta el pun-

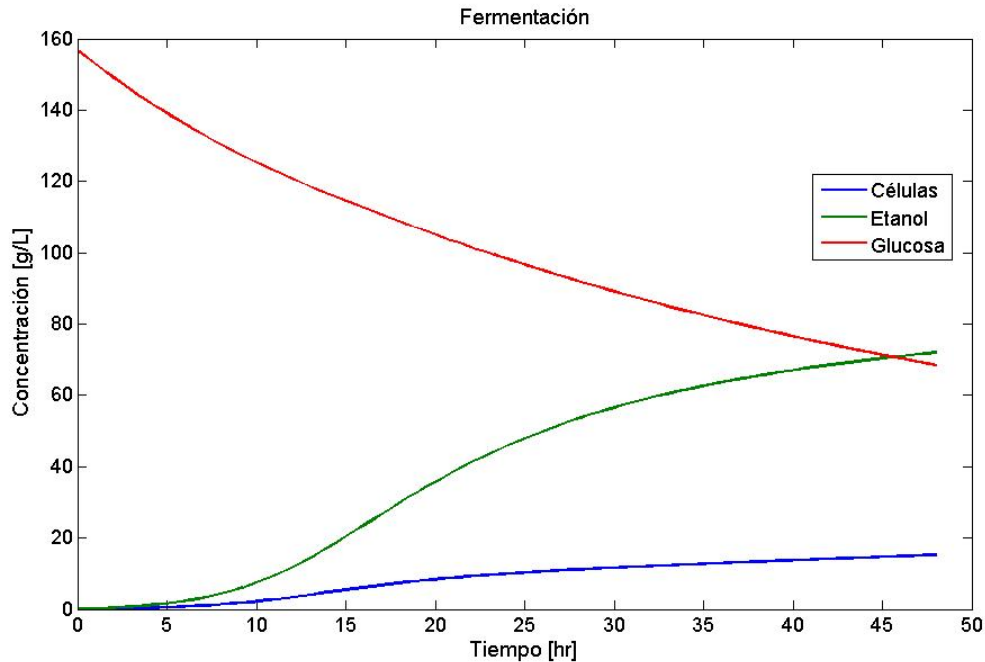


Figura 4.4: Perfil de conversión en la Fermentación

to azeotrópico (85 %mol), opera con un condensador parcial. La segunda columna que opera a 20 atmósferas y tiene como objetivo la obtención del alcohol anhidro (>99 %mol). El arreglo del sistema de destilación con cambio de presión se muestra en la Figura 4.5. En las Figuras 4.6 y 4.7 se muestran los perfiles de temperatura y de flujos másicos de las columnas de cerveza y purificación, respectivamente. Las Figuras 4.8 y 4.9 muestran los perfiles interetapas para las fracciones de agua y etanol en las columnas de baja y alta presión, respectivamente.

Destilación azeotrópica de pared dividida

Como método alternativo de purificación, se tiene un sistema de columnas de pared dividida (Divided Wall Column, DWC, por sus siglas en Inglés). El sistema cuenta con dos columnas, la primera conocida como columna de cerveza y tiene como objetivo concentrar al etanol hasta el punto azeotrópico (85 %mol), opera con un condensador parcial. La segunda es una columna de pared dividida que funciona como una destilación extractiva, por esto se utiliza como solvente el etilenglicol, ésta columna tiene como objetivo la obtención de etanol anhidro (pureza >99 %mol), pero además una recuperación del etilenglicol que es mayor al 99 % con una pureza superior al 99 %, lo cual permite su reutilización. El arreglo del sistema de destilación de pared dividida se muestra en la Figura 4.10. Los perfiles interetapa de temperatura y flujos másicos de la columna de cerveza se muestran en la Figura 4.11. Las Figuras 4.12, 4.13 y 4.14 muestran los perfiles de temperatura, flujos másicos y composiciones molares, respectivamente, de la columna de pared dividida. Los tres perfiles correspondientes a la pared dividida (DWC) empiezan en la etapa 7 ya que corresponde al lado derecho de la pared, y ésta sección solo existe de los platos siete a dieciséis.

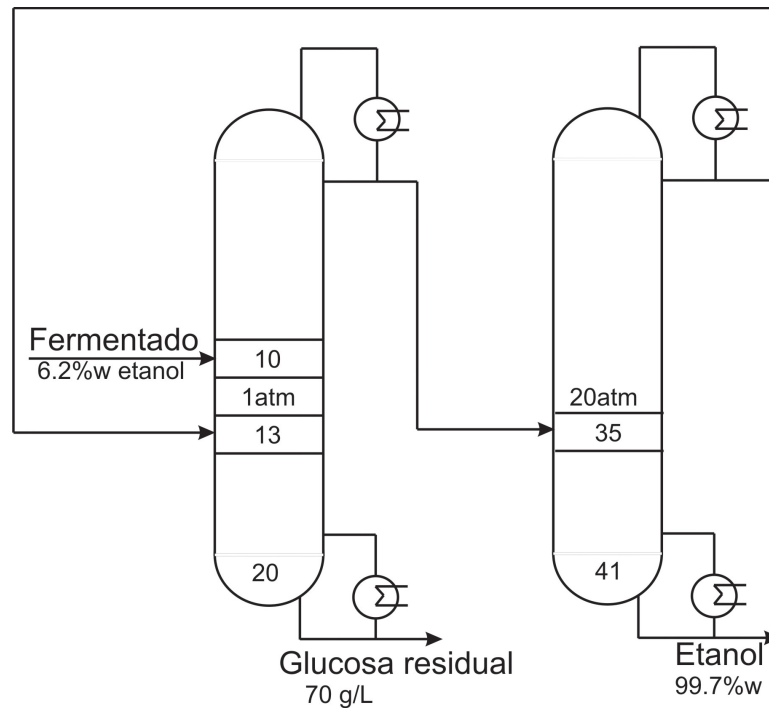


Figura 4.5: Arreglo de las columnas pertenecientes al sistema de destilación con cambio de presión.

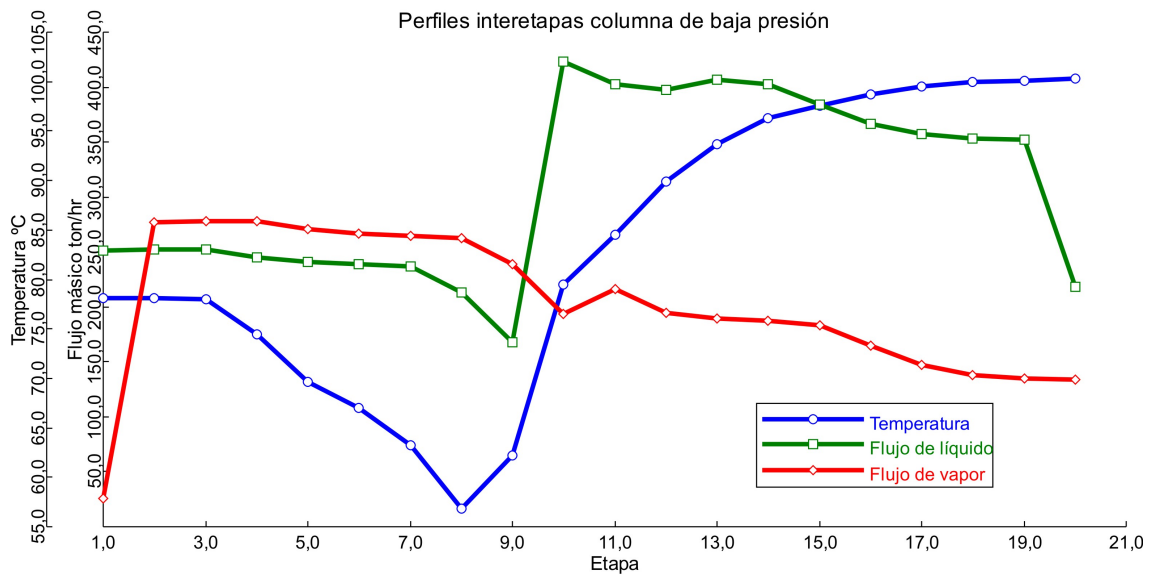


Figura 4.6: Perfiles interetapas en la columna de baja presión.

4.2. Dimensionamiento y distribución espacial

En la Figura 4.15 se muestra el diagrama de distribución espacial (PLOTPLAN) donde se observan 7 secciones. La primer sección (S-100) se refiere a los tanques de almacenamiento, la segunda sección

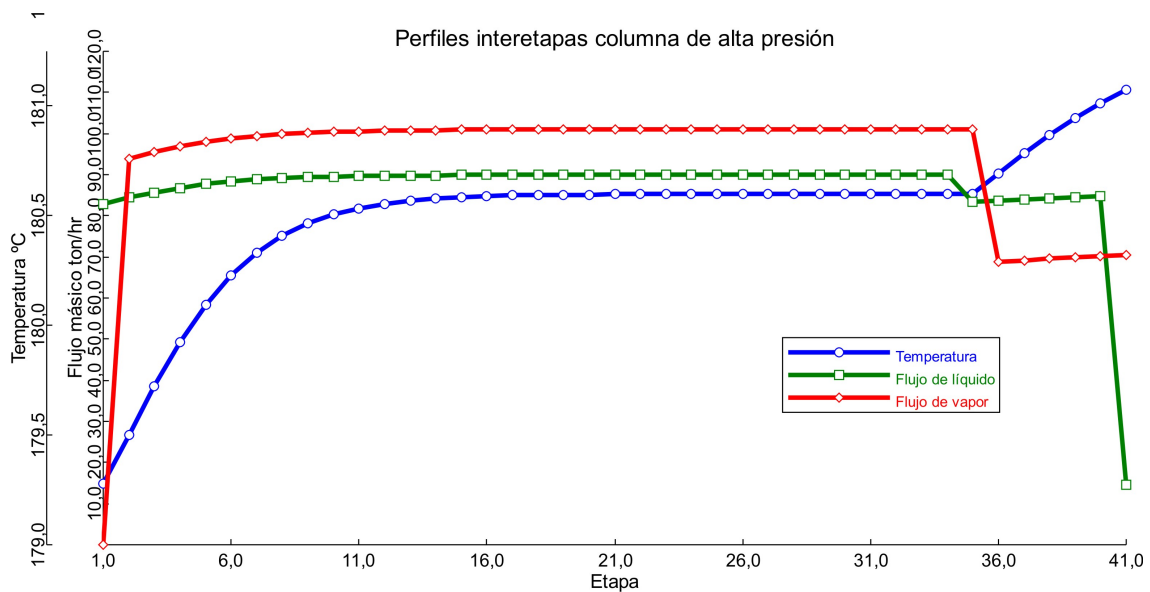


Figura 4.7: Perfiles interetapas en la columna de alta presión.

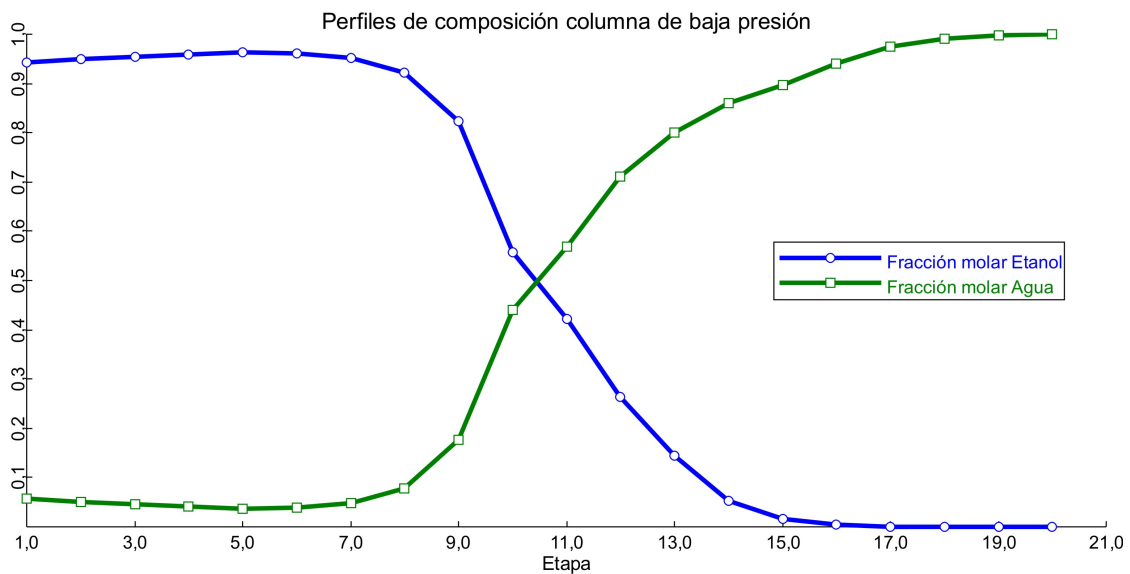


Figura 4.8: Perfiles interetapas de composición de etanol y agua en la columna de baja presión.

(S-200) se refiere al pretratamiento termoquímico, seguido por la primera unidad de filtración (S-300) unida a la sección de hidrólisis enzimática (S-400) que es seguida por la segunda unidad de filtración (S-500), continúa la unidad de fermentación (S-600) termina con la unidad de purificación (S-700).

En la sección S-100 se tienen dos tanques de almacenamiento de agua para los procesos de reacción:

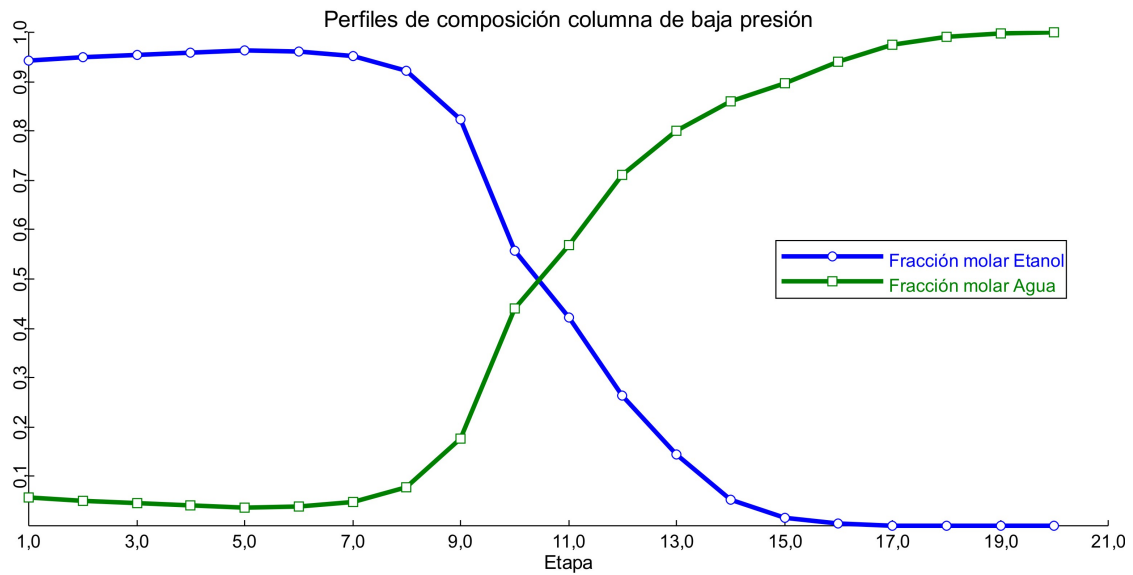


Figura 4.9: Perfiles interetapas de composición de etanol y agua en la columna de alta presión.

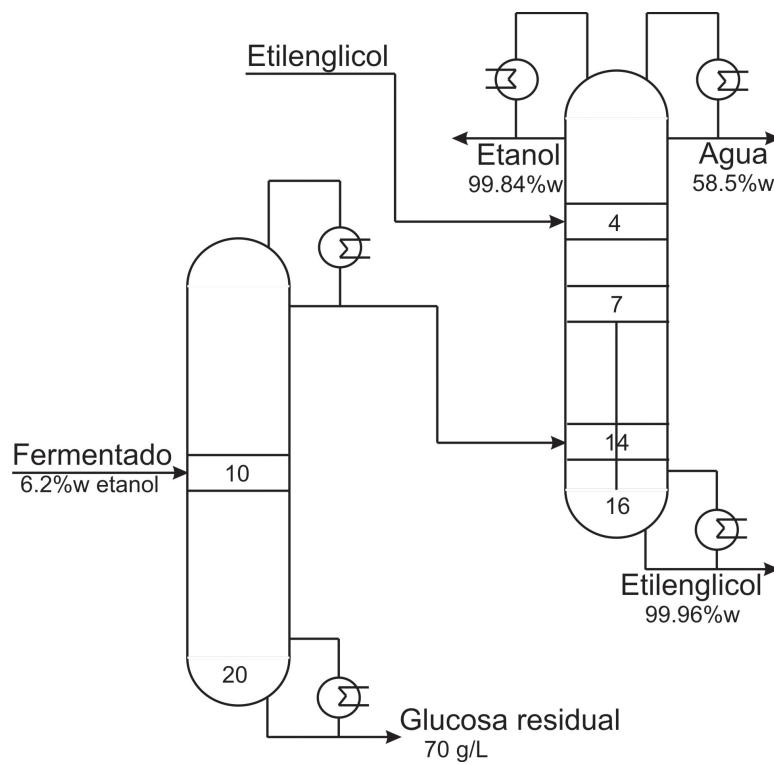


Figura 4.10: Arreglo de las columnas de cerveza y pared dividida.

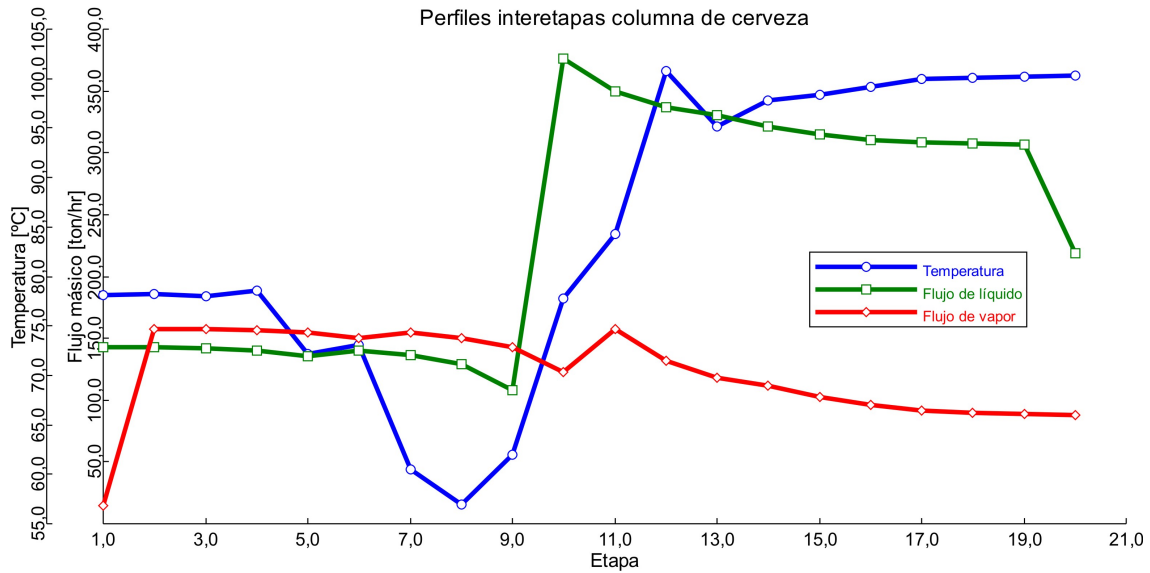


Figura 4.11: Perfiles interetapa en la columna de cerveza.

Pretratamiento termoquímico (T1-PTQ) e Hidrólisis enzimática y Fermentación (T1-HEF) además de los tanques de almacenamiento de cada materia prima los procesos (H_2SO_4 , celulasas, β -glucosidasas y *Saccharomyces cerevisiae*) etiquetados como T2-PTQ, T1-HE, T2-HE y T2-F respectivamente. Finalmente en ésta sección se encuentran cuatro cilos (C-1, C-2, C-3 y C-4) para almacenamiento del olote de maíz. Ésta sección requiere una superficie aproximada de 3350 m².

La sección S-200 está constituida por 96 reactores de 200 m³ cada uno para tratar todo el olote, con una superficie estimada de 3950 m². La sección de filtrado S-300 cuenta con dos filtros prensa con capacidad de filtrado de 106 m³/hr y un área de operación de 190 m². La sección S-400 está constituido por 52 reactores de 200 m³ que ocupan un espacio de 2300 m², sus productos serán separados en la sección de filtrado S-500 por medio de dos filtros prensa con capacidad de filtrar 106 m³/hr en un área aproximada de 190 m². El filtrado pasa a la sección S-600, que cuenta con 32 reactores de 200 m³ cada uno y requiere un área total de 1300 m². El producto de la fermentación pasa a un tanque de almacenamiento (T2-P) y de ahí a un sistema de destilación por medio de columnas con cambio de presión, la sección de purificación S-700 requiere un espacio aproximado de 480 m². A partir de esto el proceso necesita un área aproximada de 26600 m².

En la tabla 4.1 se enlistan los equipos mostrados en el diagrama espacial del proceso con su dimensionamiento, costo total de adquisición (C_p^0) y su costo de instalación partiendo del proceso base de purificación con cambio de presión.

Para el método de purificación de destilación con pared dividida, los equipos previos son los mismos, sin embargo los equipos de destilación no. En la tabla 4.2 se enlistan los equipos necesarios para la purificación por destilación de pared dividida, su dimensionamiento, costo total de adquisición (C_p^0) y su costo de instalación.

Cuadro 4.1: Descripción de cada equipo mostrado en el diagrama de distribución espacial (PLOT-PLAN)

Equipo	Número de identificación	Capacidad	Dimensiones [m]	Área que ocupa [m ²]	Costo por equipo (USD)	Costo de instalación (USD)
Tanque de agua PTQ	T1-PTQ	15000 m ³	r = 9.25 H = 55.5	420	2.85 x 10 ⁶	2.15 x 10 ⁶
Tanque de H ₂ SO ₄	T2-PTQ	200 m ³	r = 2.2 H = 13.2	41	2.79 x 10 ⁵	2.1 x 10 ⁵
Tanque de agua HE y F	T1-HEF	15000 m ³	r = 9.3 H = 40.5	424	2.85 x 10 ⁶	2.15 x 10 ⁶
Tanque de celulasas	T1-HE	125 m ³	r = 1.9 H = 11.3	33.6	2.49 x 10 ⁵	1.88 x 10 ⁵
Tanque de β-glucosidasa	T2-HE	30 m ³	r = 1.2 H = 11.3	19.36	2.1 x 10 ⁵	1.59 x 10 ⁵
Cilos para olote	C-1 a C-4	30000 m ³	r = 11.7 H = 70	645	5.16 x 10 ⁶	3.89 x 10 ⁶
Reactores de Pretratamiento	R1-1 a R1-96	200 m ³	r = 2.2 H = 13.2	41	1.156 x 10 ⁶	8.67x10 ⁵
Filtro Prensa del PTQ	FP1-1 y FP1-2	106 m ³ /hr	ancho = 14.5 largo = 3.5	91	1.37 x 10 ⁶	6.067 x 10 ⁵
Reactores de Hidrólisis	R2-1 a R2-52	200 m ³	r = 2.2 H = 13.2	41	1.156 x 10 ⁶	8.67x10 ⁵
Filtro Prensa del PTQ	FP2-1 y FP2-2	106 m ³ /hr	ancho = 14.5 largo = 3.5	91	1.37 x 10 ⁶	6.067 x 10 ⁵
Reactores de Fermentación	R3-1 a R2-32	200 m ³	r = 2.2 H = 13.2	41	1.156 x 10 ⁶	8.67x10 ⁵
Tanque de espera de purificación	T1-P	6500 m ³	r = 7 H = 40.5	256	1.51 x 10 ⁶	1.14 x 10 ⁶
Columna de D. de baja presión	CD-1	314 m ³	d = 5.73 H = 12.19	45	3.21 x 10 ⁶	1.585 x 10 ⁶
Columna de D. de alta presión	CD-2	65.4 m ³	d = 1.83 H = 25	8	6.6 x 10 ⁵	3.785 x 10 ⁵

Cuadro 4.2: Descripción del proceso de purificación por destilación de pared dividida.

Equipo	Número de identificación	Capacidad	Dimensiones	Área que ocupa (m ²)	Costo por equipo (USD)	Costo de instalación (USD)
Columna de D. de cerveza	CD-1	181.5 m ³	d = 4.35 m H = 12.19 m	30 m ²	1.73 x 10 ⁶	9.346 x 10 ⁵
Columna de D. Pared dividida	CD-2	43 m ³	d = 2.37 m H = 9.75 m	15 m ²	4.46 x 10 ⁵	2.679 x 10 ⁵

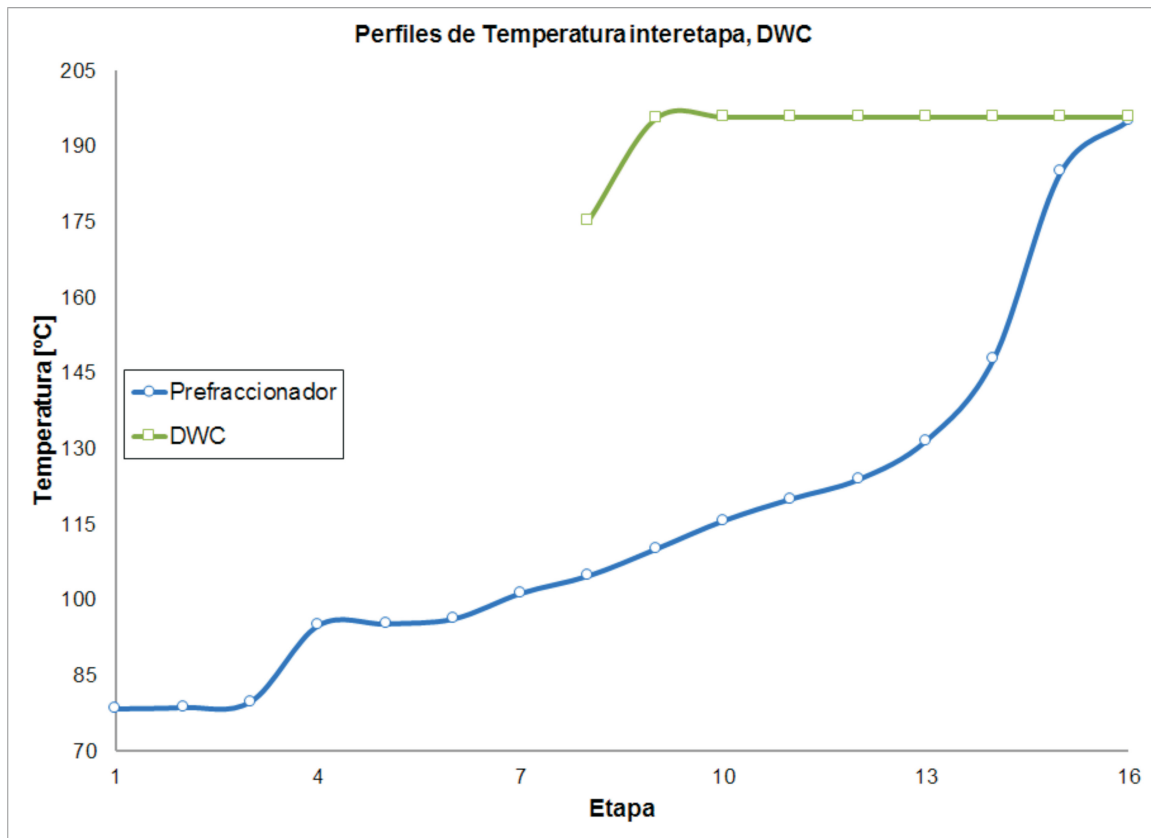


Figura 4.12: Perfiles de temperatura interetapa en la columna de pared dividida (DWC).

4.3. Costeo

4.3.1. Costo de inversión fija

El costo de inversión fija (FCI) debido a la compra e instalación de los equipos expresado por sección de trabajo, así como su aportación percentual se presenta en la tabla 4.3. Además se observa la inversión dependiendo del sistema de purificación seleccionado, donde se muestra una diferencia del 22.2% de inversión, esto debido a que las columnas del sistema de purificación con cambio de presión son mucho mayores que para la pared dividida.

4.3.2. Costo de manufactura

El costo de la materia prima necesaria para el proceso se desglosa en la tabla 4.4. Se observa la diferencia entre un sistema de purificación y otro es el uso del solvente, etilenglicol. Se muestra el costo total de materia prima por año (C_{RM}). Puede observarse que el costo de materia prima para el método de SPDC es 21.5% menor.

Cuadro 4.3: Costo de inversión por equipos

Equipos	Costo de inversión SPDC (\$x10 ⁶)	Aportación SPDC %	Costo de inversión ED-DWC (\$x10 ⁶)	Aportación ED-DWC %
Reactores	184.61	57.01	184.61	73.29
Filtros	5.4607	1.69	5.4607	2.17
Bombas	0.436	0.13	0.436	0.16
Almacenamiento	31.7	9.8	32	12.6
Purificación	75.6	23.33	3.65	1.45
Tuberías	26.02	8.04	26.02	10.33
Costo de inversión Fija <i>FCI</i>	323.8		252.2	

Cuadro 4.4: Costo de materia prima por año para ambos sistemas de purificación

Materia Prima	Masa anual Tons/año	Costo \$/Ton	Costo anual SPDC \$x10 ⁶	Costo anual ED-DWC \$x10 ⁶
Olote	854400	13	11.107	11.107
H ₂ SO ₄	51264	35	1.794	1.794
Enzimas	17403	507	8.823	8.823
<i>S. Cerevisiae</i>	156	507	0.079	0.079
H ₂ O	83403946	0.067	5.588	5.588
etilenglicol	4984	1500	–	4.984
Costo total <i>C_{RM}</i>			27.39	34.87

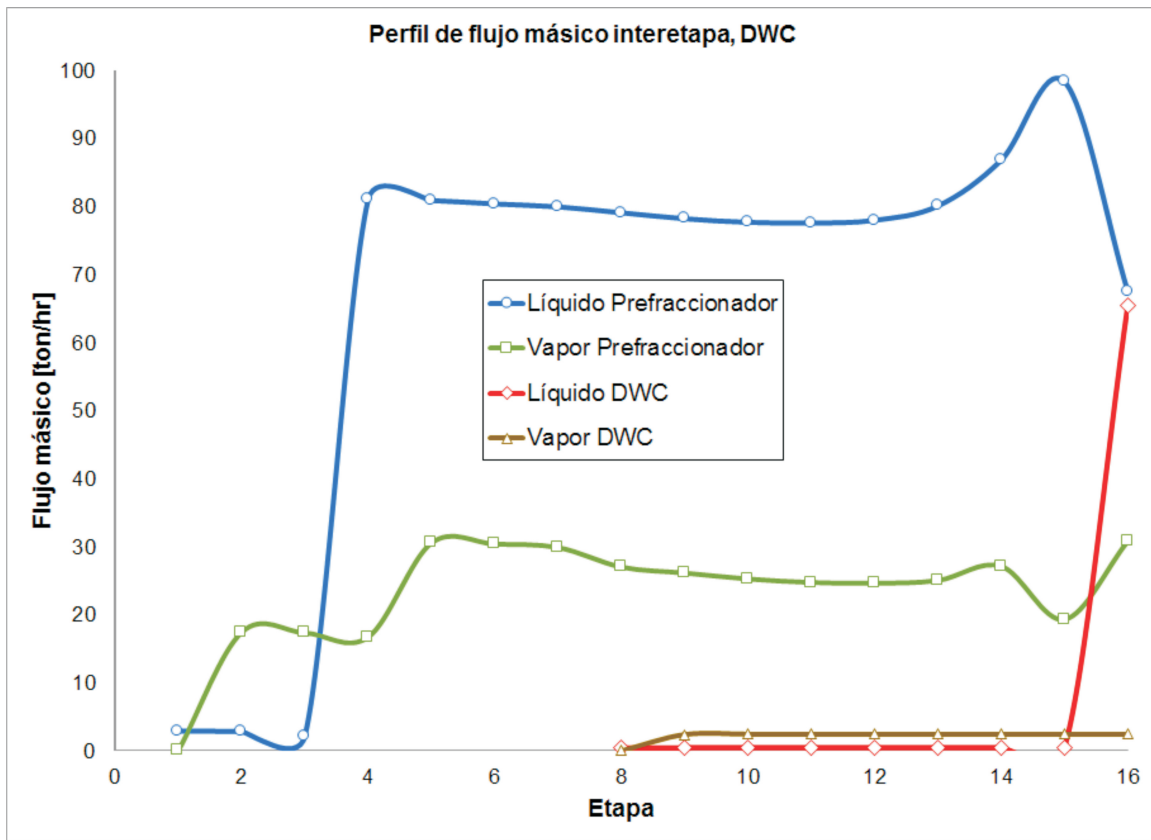


Figura 4.13: Perfiles interetapa de flujos másicos en la columna de pared dividida (DWC).

En la tabla 4.5 se desglosa el número total de operarios necesarios en el proceso. En base al número de equipos es necesario un total de 57 empleados por turno, considerando 4.5 turnos, se necesitan 256 empleado con un sueldo aproximado de 60000 dólares por año para cada uno. Así, el costo total de mano de obra (C_{OL}) aproximado independientemente del sistema de purificación es de 15.212 millones de dólares anuales.

Cuadro 4.5: Número total de equipos

Equipo	Número total
Reactores	180
Columnas de Destilación	2
Compresores	1
Filtros	4
Molinos	10
Bombas	15
Tanques de almacenamiento	13

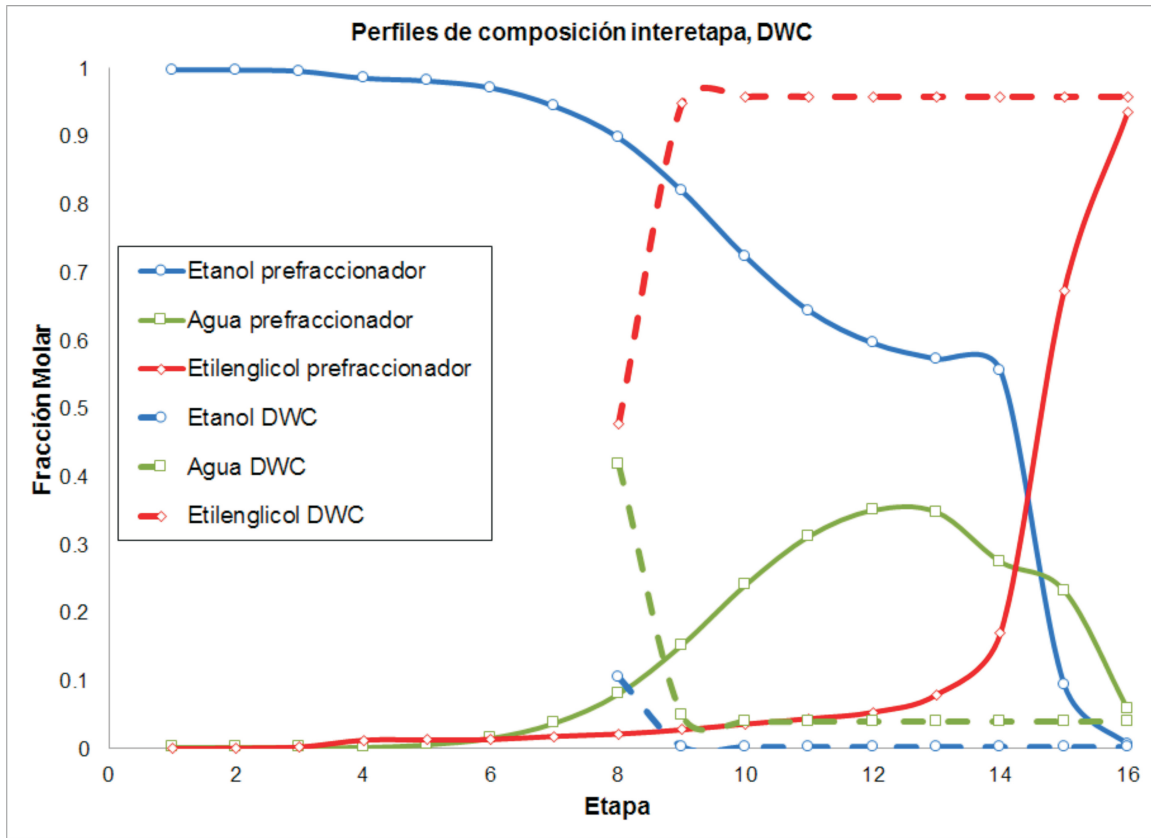


Figura 4.14: Perfiles interetapa de composición en la columna de pared dividida (DWC).

El costo por tratamiento de residuos (C_{WT}) depende principalmente del tratamiento de aguas residuales y de residuos sólidos no peligrosos. Éstos costos se muestran en la tabla 4.6.

Cuadro 4.6: Costo por tratamiento de residuos

Tratamiento primario de aguas	41 \$/100m ³	2342 m ³ /año	0.096
Tratamiento secundario de aguas	43 \$/100m ³	2342 m ³ /año	0.1
Tratamiento terciario de aguas	56 \$/100m ³	2342 m ³ /año	0.161
Disposición de residuos sólidos	36 \$/ton	2342 m ³ /año	0.51
			0.834

El costo de servicios (C_{UT}) está en función de la energía eléctrica proveniente de los motores de cada reactor y de las bombas para transportar los fluidos en el proceso, del vapor necesario para el calentamiento de los reactores y del proceso de purificación y finalmente del agua de enfriamiento necesaria para el procesamiento y para la destilación. Todos éstos servicios se compran de manera externa. En la tabla 4.7 se muestra un resumen de los costos de servicios dependientes de lo antes mencionado y variando para cada proceso de purificación. Ésta tabla muestra una reducción en el

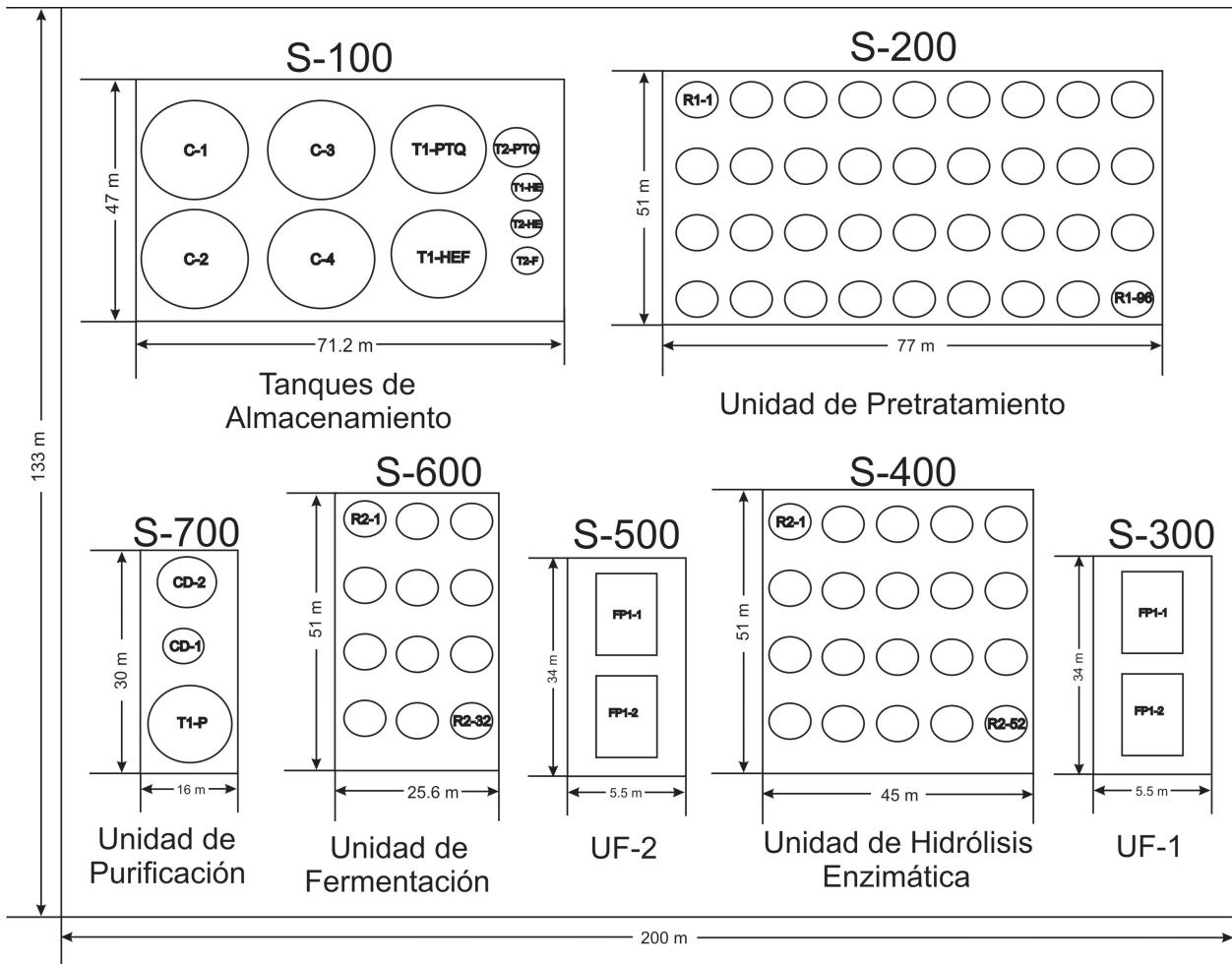


Figura 4.15: Diagrama general del proceso mostrando la ubicación espacial de cada equipo (PLOT-PLAN).

costo de servicios del 29.5 % en los costos de servicios al utilizar por el método de destilación con pared dividida en comparación con la destilación de cambio de presión.

A partir de la tabla 4.7 y sabiendo que se tiene una producción de 143 millones de litros anuales, puede determinarse la cantidad de energía que se requiere para producir un litro de etanol. Para el sistema de SPDC se requieren 37.92 GJ para producir 1 m³ de etanol, mientras que para el sistema de AD-DWC se requieren 23.723 GJ para producir 1 m³ de etanol. Si comparamos éstos valores con los mostrados en la tabla 2.1, se observa que se requiere mayor energía para producir 1 litro de etanol que lo que generaría dicho litro en un 61.4 % para el método de SPDC y un 0.95 % para el método de AD-DWC.

4.3.3. Precio de venta del etanol

La depreciación junto con los impuestos son los últimos valores necesarios para determinar el precio de venta del etanol. La depreciación en términos generales se considera que se completa en un periodo

Cuadro 4.7: Costo de servicios

Tipo de servicio a suministrar	Equipo que lo requiere	Energía anual requerida SPDC	Costo para SPDC $\$/\text{año}$	Energía anual requerida AD-DWC	Costo para AD-DWC $\$/\text{año}$
Energía eléctrica	Reactores	47.91 GW	2.875	47.91 GW	2.875
	Bombas	18.89 GW	1.133	18.89 GW	1.133
Vapor baja presión	Hidrólisis	1.96×10^4 GJ	0.236	1.96×10^4 GJ	0.236
	Fermentación	7.16×10^3 GJ	0.101	7.16×10^3 GJ	0.101
	Columna de cerveza	2.34×10^6 GJ	32.9	–	–
	Rehervidor AD-DWC	–	–	1.79×10^6 GJ	25.2
Vapor alta presión	PTQ	1.96×10^5 GJ	3.46	1.96×10^5 GJ	3.46
	Columna alta presión	3.5×10^5 GJ	6.02	–	–
Agua de enfriamiento	Columnas de destilación	2.21×10^6 GJ	0.782	1.08×10^6 GJ	0.038
	Fermentación	5.91×10^4 GJ	0.002	5.91×10^4 GJ	0.002
Total		5.422×10^6 GJ	47.4	3.392×10^6 GJ	33.4

de 7 años, y la vida del proyecto es de 20 años, por lo que a partir del octavo año ya no habrá depreciación, haciendo que el precio de venta disminuya. El método de depreciación lineal considera que una depreciación igual, por lo que el precio será el mismo durante ese periodo. La tabla 4.9 muestra el precio de venta del etanol para el proceso con una purificación por cambio de presión contra una purificación de pared dividida a partir de una depreciación lineal considerando que el flujo neto de efectivo es cero.

Cuadro 4.8: Precio de venta del etanol calculado a partir del método de depreciación lineal

Variante del proceso	FCI ($\$/\text{año}$)	COM ($\$/\text{año}$)	S ($\$/\text{año}$)	d ($\$/\text{año}$)	PV año 1 a 7 ($\$/\text{L}$)	PV año 8 a 20 ($\$/\text{L}$)
SPDC	323.81	225.27	32.38	41.6	1.74	1.582
AD-DWC	250.9	197.08	25.19	32.4	1.506	1.384

El método de depreciación de balance de doble declinación considera una depreciación variable que en los primeros años tiene un mayor impacto y va reduciéndose hasta que en el año 7 es la menor depreciación. A partir de octavo año ya no existe depreciación, debido a esto el precio de venta del etanol es variable año con año considerando que el flujo neto de efectivo es cero. La tabla ref muestra el precio de venta de etanol a partir de éste método para ambos métodos de purificación. Puede observarse que el precio inicial a partir de éste método es mayor que el calculado a partir del método de depreciación lineal, y sin embargo a partir del octavo año es el mismo en ambos casos ya que ya no existe la depreciación. El valor de contingencia S y costo fijo de inversión FCI y el costo de manufactura COM son los mismos que los mostrados en la tabla 4.9.

Finalmente es importante considerar el precio de venta del etanol más alto, que corresponde al año 1 calculado a partir del método de depreciación de doble inclinación. Para el método de purificación con cambio de presión, el precio de venta del etanol sería de 1.932 dólares por litro, mientras que para el método de purificación a partir de pared dividida sería de 1.656 dólares por litro, 14.3 % más económico que el primero. Considerando que el precio máximo se conservara durante los 20 años de operación de la planta puede esperarse una ganancia de 830 millones de dólares con el método de SPDC y una ganancia de 652 millones de dólares con el método de AD-DWC, ésta diferencia debido a la diferencia

Cuadro 4.9: Precio de Venta del etanol calculado a partir de método de depreciación de doble declinación

Año de operación	d SPDC (\$x10 ⁶)	PV SPDC \$/L	d AD-DWC (\$x10 ⁶)	PV AD-DWC \$/L
1	92.517	1.932	71.971	1.656
2	66.083	1.832	51.408	1.578
3	47.202	1.760	36.720	1.523
4	33.716	1.709	26.228	1.483
5	24.083	1.673	18.735	1.455
6	17.202	1.647	13.382	1.435
7	12.287	1.628	9.5584	1.420
8 a 20	0	1.582	0	1.384

entre el precio tope y el precio de venta de cada año.

En la tabla 4.10 se hace una comparación de algunos procesos de producción de etanol contra los presentados en el presente trabajo. Puede observarse que para los procesos trabajados por Kazi, los costos de inversión fija son mayores que los presente trabajo, mientras que para los procesos presentados por Eggeman son menores. Sin embargo es importante recalcar la conversión producción que ellos alcanzan, que es uno de los principales factores en el precio de venta, ya que la conversión alcanzada en el presente trabajo es mucho menor en comparación a aquellos procesos de Kazi y Eggemn donde también se tiene un menor precio de venta.

Cuadro 4.10: Análisis económico de diferentes procesos

Variaciones del proceso	FCI \$x10 ⁶	Instalación \$x10 ⁶	Conversión de etanol l/Ton	Producción de etanol lx10 ⁶ /año	Referencia	PV (\$/L) \$/l
Ácido diluido	376	164	289	202	[27]	1.36
2 etapas con Ac.ido diluido	391	173	177	124	[27]	1.75
Destilación y Pervaporación	501	209	291	204	[27]	1.5
Ácido diluido	208.6	–	–	255	[13]	0.818
Agua caliente	200.9	–	–	200	[13]	1.005
AFEX	211.5	–	–	258.2	[13]	0.818
ARP	210.9	–	–	215.5	[13]	1.005
Ca(OH) ₂	163.6	–	–	222.3	[13]	0.737
Destilación con cambio de presión	323	167	167	143	Trabajo actual	1.932
Destilación por pared dividida	252	165	167	143	Trabajo actual	1.656

4.4. Conclusiones

Se puede concluir que a partir de las simulaciones realizadas en Aspen Plus, se llevó a cabo el análisis de producción de bioetanol a partir de olote de maíz y se evaluó su factibilidad económica al comparar el precio de venta obtenido en el presente trabajo con el precio de venta obtenido en otros trabajos, su factibilidad energética al realizar un análisis neto energético y su factibilidad operacional a través de un PLOTPLAN para una empresa en México. A partir de la simulación de los modelos matemáticos en Aspen Plus se realizan los balances de materia y energía para el proceso de producción de bioetanol. Con los balances y las simulaciones se lleva a cabo un diseño de equipo y de proceso detallado en la producción de etanol. Se realizó el costeo del proceso de producción de etanol a partir del análisis del precio mínimo de venta obtenido por métodos detallados de costeo, incluyendo el capital de inversión fija y mano de obra, considerando dos métodos de depreciación para aproximar su valor más a la realidad y utilizando índices de costeo actualizados.

También se puede concluir del presente trabajo que el procesamiento de etanol a partir de materiales lignocelulósicos no es un proceso consolidado, lo que se demuestra en las variaciones del uso energético y el precio de venta, además de que aún se requiere mucha mayor energía para producir etanol que la que el mismo etanol generaría al ser utilizado como combustible, sin embargo es importante seguir trabajando sobre los análisis técnicos y económicos para reducir costos y consumos energéticos.

4.5. Recomendaciones

El costo de producción de etanol puede disminuirse al cambiar el precio de mano de obra del reportado en USA (\$59500/año) al reportado en México (\$3000/año), sin embargo es importante recalcar que éste tipo de procesos debe beneficiar a la comunidad no solo a la empresa. Lo mismo sucede con el costo de materia prima, donde el olote no tiene un costo fijo porque en muchos casos se considera desperdicio, y al darle el valor agregado que se tendría en el mercado de \$13/ton, se le da una ganancia al agricultor, mejorando así su calidad de vida.

Es importante también que se siga desarrollando la parte experimental para poder así generar modelos matemáticos y obtener constantes cinéticas que se puedan utilizar en una mayor variedad de procesos y materiales, para poder utilizar los trabajos de simulación como una base para el escalamiento de procesos y el diseño de experimentos.

4.6. Trabajo futuro

Uno de los trabajos más importantes a futuro es la generación de una biorefinería donde se pueda dar valor agregado a aquellos productos que se consideraron como desecho, tal es el caso del furfural y ácido acético, además de una cogeneración de energía eléctrica con los residuos sólidos o una generación de suplemento alimenticio para ganado para así reducir el costo de producción de bioetanol y/o la cantidad de energía suministrada al proceso.

Es importante aumentar la conversión de material lignocelulósico a etanol, para esto se tienen diferentes rutas, una de ellas es la fermentación de azúcares de 5 carbonos como la xilosa y arabinosa obtenidas del proceso de pretratamiento termoquímico. Otra ruta importante es la reducción de glucosa residual

que se obtiene del proceso de fermentación, ésto puede llevarse a cabo a través de la recirculación de la glucosa, que hasta éste momento ha demostrados ser operacionalmente complicado o la utilización de microorganismos modificados genéticamente, que al momento no hay una producción suficiente para abastecer las necesidades del proceso.

Capítulo 5

Anexos

5.1. Acrónimos

%w: Porcentaje en masa, weight percentage, por sus siglas en inglés

AD-DWC: Destilación azeotrópica en pared dividida, Azeotropic Distillation Divided Wall Column, por sus siglas en inglés

ADP: Adenosín difosfato

ARP: Percloración por reciclaje de amonio, ammonia recycle percloration por sus siglas en inglés.

ATP: Adenosín trifosfato

CAFI: Consorcio de fundamentos e innovaciones aplicadas, Consortium for applied fundamentals and innovations por sus siglas en inglés

CBP: Bioproceso consolidado, Consolidated Bioprocess por sus siglas en inglés

CF: Co-fermentación

DA: Destilación Azeotrópica, Azeotropic Distillation, por sus siglas en inglés

DSTWU: Método corto de diseño de Winn-Underwood Willian de Aspen Plus, Distillation Winn Underwood por sus siglas en inglés

DWC: Columna de pared dividida, Divided Wall Column por sus siglas en inglés

ED: Destilación Extractiva, Extractive Distillation por sus siglas en inglés

ED-DWC: Destilación Extractiva en pared dividida, Extractive Distillation Divided Wall Column, por sus siglas en inglés

ETBE: Etil ter-butil Éter

EUA: Estados Unidos de Norteamérica

FCI: Costo total de inversión, Fixed capital investment por sus siglas en inglés

FPU: Unidades de papel filtro. Filter paper units por sus siglas en inglés

FTCDC: Columna de destilación térmicamente acoplada, Fully Thermally Coupled Distillation Column

GEI: Gases de Efecto Invernadero

MACRS: Sistema de recuperación acelerada de costos modificada. Modified Accelerated Cost Recovery System por sus siglas en inglés

MTBE: Metil ter-butil Éter

NREL: Laboratorio nacional de recursos renovables de Estados Unidos. National Renewable Laboratory por sus siglas en inglés

OD: Destilación ordinaria. Ordinary distillation por sus siglas en inglés

PTQ: Pretratamiento termoquímico

PV: Precio de venta del producto, Product value por sus siglas en inglés

RadFrac: Método riguroso para diseño y simulación de Aspen Plus, Rigorous fractionation por sus siglas en inglés,

RESU: Residos Sólidos Urbanos

SSCF: Sacarificación y cofermentación simultánea, Simultaneous Saccharification and cofermentation por sus siglas en inglés

SSF: Sacarificación y Fermentación simultánea, Simultaneous Saccharification and Fermentation por sus siglas en inglés

TAME: Teramil Metil Éter

UE: Unión Europea

USD: Dólares americanos. United States Dollars

5.2. Simbología

Constantes utilizadas en el modelo del pretratamiento

Símbolo	Descripción
k_i	Constantes de velocidad de reacción.
K_{i0}	Factores de frecuencia de las constantes de velocidad, $\frac{1}{min}$.
E_{ai}	Energías de activación referidas a cada reacción, $\frac{KJ}{mol}$.
R	Constante de los gases ideales, $\frac{KJ}{molK}$.
$T(t)$	Temperatura de operación, en función del tiempo, $^{\circ}K$.
Xxoxyl	Composición promedio de anhidroxilosa en el oligómero, en fracción másica.
Xxoara	Composición promedio de anhidroarabinosa en el oligómero, en fracción másica.
Xxoace	Composición promedio de acetileno en el oligómero, en fracción másica.
Cxoxyl	Concentración de xilosa expresada como % de la masa inicial de xilano.
Cxoara	Concentración de arabinosa expresado como % de la masa inicial de xilano.
Cxoace	Concentración de ácido acético expresado como % de la masa inicial de xilano.
Cxy ₁	Concentración de la fracción más reactiva del xilano.
Cxy ₂	Concentración de la fracción menos reactiva del xilano.
Cxo	Concentración de los xilo-oligómeros.
Xxy ₁ xyl	Fracción de xilosa de la fracción más reactiva del xilano.
Xxy ₁ ara	Fracción de arabinosa de la fracción más reactiva del xilano.
Xxy ₁ ace	Fracción de ácido acético de la fracción más reactiva del xilano.
Xxy ₂ xyl	Fracción de xilosa de la fracción menos reactiva del xilano.
Xxy ₂ ara	Fracción de arabinosa de la fracción menos reactiva del xilano.
Xxy ₂ ace	Fracción de ácido acético de la fracción menos reactiva del xilano.
Cxyl	Concentración de xilosa.
Cara	Concentración de arabinosa.

Cace	Concentración de ácido acético.
Cfur	Concentración de furfural.

Constantes utilizadas en el modelo de hidrólisis

Símbolo	Descripción
K_{1ad}	Constante de disociación para la reacción de adsorción/desorción de EG/CBH.
K_{1adL}	Constante de disociación para la reacción de adsorción/desorción en lignina de EG/CBH.
K_{2adL}	Constante de disociación para la reacción de adsorción/desorción en lignina de β -glucosidasa.
E_1max	Cantidad máxima de masa de EG/CBH que puede absorber una unidad de material lignocelulósico pret.
E_1maxL	Cantidad máxima de masa de EG/CBH que puede absorber una unidad de lignina [=] mg proteína/ g
γ	Constante relacionada a la reactividad de sustrato y al grado de hidrólisis.
K_{1r}	Constante de velocidad de reacción en la conversión de celulosa a celobiosa [=] Kg/(g*h).
K_{1IG_2}	Contante de inhibición por la celobiosa en la reacción 1 [=] g/Kg.
K_{1IG}	Constante de inhibición por glucosa en la reacción 1 [=] g/Kg.
K_{1IX}	Constante de inhibición por la xilosa en la reacción 1 [=] g/Kg.
K_{2r}	Constante de velocidad de reacción en la conversión de celulosa a glucosa [=] Kg/(g*h).
K_{2IG_2}	Contante de inhibición por la celobiosa en la reacción 2 [=] g/Kg.
K_{2IG}	Constante de inhibición por glucosa en la reacción 2 [=] g/Kg.
K_{2IX}	Constante de inhibición por la xilosa en la reacción 2 [=] g/Kg.
K_{3r}	Constante de velocidad de reacción en la conversión de celobiosa a glucosa [=] Kg/(g*h).
K_{3M}	Constante de saturación de la celobiosa [=] g/Kg.
K_{3IG}	Constante de inhibición por glucosa en la reacción 3 [=] g/Kg.
K_{3IX}	Constante de inhibición por la xilosa en la reacción 3 [=] g/Kg.

Constantes utilizadas en el modelo de fermentación

Símbolo	Descripción
S	Concentración del sustrato (glucosa) a un determinado tiempo
C_{s0}	Concentración del sustrato al inicio de la fermentación
D	Factor de dilución
k_1	Constante de inhibición del crecimiento por el sustrato [=] gl^{-1}
k_s	Constante de Monod para el crecimiento [=] gl^{-1}
k_{1p}	Constante de inhibición de formación del etanol por el sustrato [=] gl^{-1}
k_{sp}	Constante de Monod para la formación del etanol [=] gl^{-1}
P	Concentración de etanol a un determinado tiempo
P_{max}	Concentración máxima de etanol [=] gl^{-1}
μ_0	Relación de crecimiento de células específico a concentración cero del sustrato [=] h^{-1}
μ_{max}	Factor de crecimiento específico máximo [=] h^{-1}
v_0	Relación de producción de etanol específico a concentración cero del sustrato [=] h^{-1}
v_{max}	Factor de producción de etanol específico máximo [=] h^{-1}
α	Constante de inhibición del crecimiento por etanol.
θ	Constante de inhibición de formación de etanol por etanol.

Subíndices

Símbolo	Descripción
---------	-------------

i	Representa cada componente presente en el proceso, en orden son: etanol, agua, biomasa, glucosa, celulosa, lig
j	Cada corriente del proceso. En el orden de aparición del diagram de bloques
l	Ruta metabólica específica de cada proceso

Variables

Símbolo	Descripción
C	Concentración de cada especie i
X	Conversión de cada componente i en cada corriente j
f	Fracción de cada componente i
CXO_i	Composición de las especies i . Expresado en % de la masa inicial de xilano
$f_{(4,i)}$	Composición promedio del anhidro del compuesto i en el oligómero. Expresado como fracción másica
ra_l	Velocidad de reacción l . Expresada en m^{-1}
K_l	Constantes de equilibrio de cada reacción l . Expresada en m^{-1}
CXY_i	Composición de cada fracción reactiva l del xilano
A_l	Cantidad de enzima absorbida

Constantes

Símbolo	Descripción
K_{l_0}	Constante de equilibrio inicial para cada ruta l
Ea_l	Energía de activación dada para cad reacción l . expresada en KJ/mol
R	Constante de los gases ideales. Expresada en KJ/molK
T	Temperatura del proceso. Expresada en K
Rs	Reactividad del sustrato
l	Cantidad máxima de enzima (1,2) que puede ser absorbida por el sustrato ($l=1$) o lignina ($l=2,3$)
Kad_l	Constante de equilibrio en el proceso de absorción/desorción por sustrato ($l=1$) o lignina ($l=2,3$)
KI_l	Constante de equilibrio en la adsorción
$KI_{(l,i)}$	Constante de equilibrio en la reacción l para cada especie i en el proceso
KM	Constante de saturación de celobiosa
$Kmax_l$	Factor específico de crecimiento o producción máxima
$KI1_l$	Constante de inhibición en el crecimiento o producción por el sustrato
$KI2_l$	Constante de inhibición en el crecimiento o producción por el producto
D	Coefficiente de dilución

Símbolos griegos

Symbol	Description
γ	Constata de proporcionalidad entre la reactividad de la celulosa y el grado de hidrólisis

Bibliografía

- [1] A. Aden, Ruth M., K. Ibsen, J. Jechura, K Neeves, and J Sheehan. Lignocellulosic biomass to ethanol process design and economics utilizing co-current dilute acid prehydrolysis and enzymatic hydrolysis for corn stover. Technical report, National Renewable Energy Laboratory, 2002.
- [2] R. Aguilar, J. A. Ramírez, G. Garrote, and M. Vázquez. Kinetic study of the acid hydrolysis of sugar cane bagasse. *Journal of Food Engineering*, 55:309–318, 2002.
- [3] Mustafa Balat, Havva Balat, and Cachide Öz. Progress in bioethanol processing. *Progress in energy and combustion energy*, 34:551–573, Enero 2008.
- [4] Bryan Bals, Chad Rogers, Mingjie Jin, Venkatesh Balan, and Bruce Dale. Evaluation of ammonia fiber expansion (afex) pretreatment for enzymatic hydrolysis of switchgrass harvested in different season and locations. *Biotechnology for Biofuels*, 3(1):2–11, 2010.
- [5] Zsolt Barta, Krisztina Kovacs, and Zacchi Guido. Process design and economics of on-site cellulase production on various carbon sources in a softwood-based ethanol plant. *Enzyme Research*, 2010:2010, 2010.
- [6] V. S. Bisaria. *Bioconversion of waste materials to industrial products*, chapter Bioprocessing of Agro-residues to glucose and chemicals, pages 210–213. Elsevier, 1991.
- [7] Robert C. Brown. *Biorenewable Resources: Engineering New Products from Agriculture*. Wiley-Blackwell, 2003.
- [8] Carlos A. Cardona and Óscar J. Sánchez. Fuel ethanol production: Process design trends and integration opportunities. *Bioresource Technology*, 98:2415–2457, 2007.
- [9] F. Carrillo, M. J. Lis, X. Colom, M. López-Mesas, and J. Valdeperas. Effect of alkali pretreatment on cellulase hydrolysis of wheat strae: Kinetic study. *Process Biochemistry*, 40:3360–3364, 2005.
- [10] M. P. Coughlan and L. G. Ljungdahl. Comparative biochemistry of fungal and bacterial cellulolytic enzymes system. *Biochemistry and Genetics of cellulose degradation*, pages 11–30, 1988.
- [11] M. F. Doherty, Z. K. Fidkowski, M. F. Malone, and R. Taylor. *Perry's Chemical Engineers' Handbook*. Number 13. McGraw–Hill, 8a edition, 2008.
- [12] S. J. B. Duff and W. D. Murray. Bioconversion of forest products industry waste cellulosic to fuel ethanol: a review. *Bioresource Technology*, 55:1–33, 1996.
- [13] Tim Eggeman and Richard T. Elander. Process and economic analysis of pretreatment technologies. *Bioresource Technology*, 96:2019–2025, 2005.
- [14] r. T. Elander and T. Eggeman. Alternative pretreatment (cafi)-initial data and economic nalysis. Technical report, National Renewable Energy Laboratory, 2004.
- [15] Chemical Engineering. Chemical engineering plant cost index (cepci). *Chemical Engineering*, Mayo 2014.

- [16] Alireza Esteghlalian, Andrew G. Hashimoto, John J. Fenske, and Michael H. Penner. Modeling and optimization of the dilute-sulfuric-acid pretreatment of corn stover, poplar and switchgrass. *Bioresource Technology*, 59(2-3):129–136, 1997.
- [17] L. T. Fan, M. M. Gharapuray, and Y. H. Lee. Cellulose hydrolysis biotechnology monographs. Springer, Berlin, 1978.
- [18] Ximen Fernández Martínez, Juan Herrera Roemero, and Ojeda Galicia Oscar. *Balance Nacional de Energía 2011*. Secretaria de Energía, 2012.
- [19] A.K. Frolkova and V. M. Raeva. Bioethanol dehydration: State of the art. *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*, 44:545–556, 2010.
- [20] X. M. Ge and F. W. Bai. Intrinsic kinetics of continuous growth and ethanol production of flocculating fusant yeast strain spsc01. *Journal of Biotechnology*, 124:363–372, 2006.
- [21] Yulia Gladyshko. Extraction of hemicelluloses by acid catalyst hydrolysis. Bachelor’s thesis, Saimaa University of Applied Science, 2011.
- [22] N. D. Hinman, D. J. Schell, Riley C. J., P. W. Bergeron, and P. J. Walter. Preliminary estimate of the cost of ethanol production for ssf technology. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 34:639–649, 1992.
- [23] J.T. Houghton and Y. Ding, editors. *Climate change 2001: The scientific basis*. Cambridge University Press, first edition, 2001.
- [24] http://es.wikipedia.org/wiki/Archivo:Pared_celular.png. Imagen de la pared celular vegetal, Marzo 2010.
- [25] Hua-Jiang Huang, Shri Rmaswamy, Waleed Al-Dajani, and Ulrike Tschirner. Effect of biomass species and plant size on cellulosic ethanol: A comparative process and economic analysis. *Biomass and Bioenergy*, 33:234–246, 2009.
- [26] Kiran L. Kadam, Eric C. Rydholm, and James D. McMillan. Development and validation of a kinetic model for enzymatic saccharification of lignocellulosic biomass. *Biotechnol. Prog.*, 20:698–705, 2004.
- [27] Feroz Kabir Kazi, Joshua A. Fortman, Robert P. Anex, David D. Hsu, Andy Aden, Abhijit Dutta, and Geetha Kothandaraman. Techno-economic comparison of process technologies for biochemical ethanol production from corn stover. *Fuel*, 89:S20–S28, 2010.
- [28] Fred A. Keller, Jenny E. Hamilton, and Quang A. Nguyen. Microbial pretreatment of biomass. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 105(1):27–41, 2003.
- [29] Anton A. Kiss and Suszwalak. Enhanced bioethanol dehydration by extractive and azeotropic distillation in dividing-wall columns. *Separation and Purification Technology*, 86:70–78, 2012.
- [30] A. A. Klyosov. Trends in biochemistry and enzymology of cellulose degradation. *Biochemistry*, 29:10577–10585, 1990.
- [31] Parveen Kumar, Diane M. Barret, Michael J. Delwiche, and Pieter Stroeve. Methods for pretreatment of lignocellulosic biomass for efficient hydrolysis and biofuel production. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 2009.
- [32] Jean-Paul Lange. Lignocellulose conversion: an introduction to chemistry, process and economics. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, 1:39–48, July 2007.
- [33] M. Douglas LeVan and Giorgio Carta. *Perry’s Chemical Engineers’ Handbook*. Number 16. McGraw–Hill, 8a edition, 2008.
- [34] Lee R. Lynd, T. Elander Richard, and Charles E. Wyman. Likely features and costs of mature biomass ethanol technology. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 57:741–759, 1996.

- [35] M. T. Midigan, J. M. Martinko, and J. Parker. *Brock Biology of Microorganisms*. Prentice Hall, 8a edition, 1997.
- [36] S. Midori, S. N. Zheng, and I. Yamada. Azeotropic distillation process with vertical divided-wall. *Kagaku Kogaku Robnbunshu*, 26:627–632, 2001.
- [37] Nathan Mosier, Charles Wyman, Bruce Dale, Richard Elander, Y. Y. Lee, and Michael Holtzapple, Mark T. and Ladisch. Features of promising technologies for pretreatment of lignocellulosic biomass. *Bioresource Technology*, 96:673–686, 1995.
- [38] nathan S. mosier and Michael R. Ladisch. *Modern Biotechnology, Connecting Innovations in Microbiology and Biochemistry to Engineering Fundamentals*. Wiley, 2009.
- [39] D. Murray. Ethanol's potential: Looking beyond corn. Technical report, Earth Policy Institute, 2005.
- [40] Debora Nabarlatz, Xavier Farriol, and Daniel Montane. Kinetic modeling of the autohydrolysis of lignocellulosic biomass for the production of hemicellulose-derived oligosaccharides. *Ind. Eng. Res.*, 43:4124–4131, 2004.
- [41] Debora Alcida Nabarlatz. *Autohydrolysis of agricultural by-products for the production of xylo-oligosaccharides*. PhD thesis, Universitat Rovira I Virgili, 2007.
- [42] U. S. Department of Labor. Bureau of labor statics. www.bls.gov/data/.
- [43] Rajendra K. Pachauri and Andy Reisinger. Cambio climático 2007, informe de síntesis. Technical report, Grupo Intergubernamental de Expertos sobre el Cambio Climático, 2008.
- [44] Robert D. Perlack, Lynn L. Wright, Anthony F. Turhollow, Robin L Graham, Bryce J. Stokes, and Donld C. Erbach. *Biomass as feedstock for a bioenergy and bioproducts industry: The technical feasibility of a billion-ton annual supply*. U.S. Department of Energy and U.S. Department of agriculture, 2005.
- [45] M . S. Peters and K. D. Timmerhaus. *Plant Design and Economics for Chemical Engineers*. McGraw–Hill, 1980.
- [46] F. B. Petlyuk, V. M. Platonov, and D. M. Slavinskii. Thermodynamically optimal method for separating multicomponent mixtures. *International Chemical Enginnering*, 5:555–561, 1965.
- [47] Arthut J. Ragauskas, Yunqiao Pu, Dongcheng Zhang, and Preet M. Singh. The new forestry biofuels sector. *Biofuels, Bioproducts and Biorefinering*, 2:58–73, 2007.
- [48] Shri Ramaswamy, Hua-Jiang Huang, U. W. Tschirner, and B. V. Ramarao. A review of separation technologies in current and future biorefineries. *Separation Purification Technology*, 62:1–21, 2007.
- [49] Luis P. Ramos. The chemistry involved in the steam treatment of lignocelulosic materials. *Quim. Nova*, 26(6):863–871, mayo 2003.
- [50] Armando Robledo Olivo, Cristobal Noé Aguilar, and Julio Cesar Montañez Sáenz. Uso del olote de maíz como sustrato microbiano para la obtención de xilanasas. *Acta Química Mexicana*, 4(7), 2012.
- [51] R. Rooley and V. Putsche. Development of an aspen plus physical property database for biofuel components. Technical report, National Renewable Energy Laboratory, 1996.
- [52] Badal C. Saha and Michael A. Cotta. Ethanol production from alkaline peroxide pretreatment enzymatically saccharified wheat straw. *Biotechnology Progress*, 22(2):449–453, 2006.
- [53] Dr. Doris Schieder. Bio-ethanol - existing pathways. In *1st European Summer School on Renewable Motors Fuels*, August 2005.
- [54] M. A. Schultz, D. G. Stewart, and J. M. Harris. Reduce costos with dividing-wall columns. *Chemical Engineering Progress*, 98:64–71, 2002.

- [55] J. Schurz. Bioconversion of cellulosic substances into energy. In *Chemicals and Microbial Protein Symposium Proceedings*, page 37, 1978.
- [56] M. V. Sivers and G. Zacchi. A techno-economical comparison of three processes for the production of ethanol from pine. *Bioresource Technology*, 51:43–52, 1995.
- [57] D. Sternberg. Production of cellulase by *Trichoderma*. *Biotechnology and Bioengineering Symposium*, pages 35–53, 1976.
- [58] Ye Sun and Jay J. Cheng. Dilute acid pretreatment for rye straw and bermudagrass for ethanol production. *Bioresource Technology*, 96:1599–1606, 2005.
- [59] Ye Sun and Jiayang Cheng. Hydrolysis of lignocellulosic materials for ethanol production: a review. *Bioresource Technology*, 83:1–11, 2002.
- [60] Richard Tourton, Richard C. Baile, Wallace B. Whiting, Joseph A. Shaeiwitz, and Bhattacharyya Debangsu. *Analysis, Synthesis and Design of Chemical Process*. Prentice Hall, 2012.
- [61] Stanley M. Walas. *Chemical Process Equipment. Selection and Design*. Butterworth-Heinemann series in Chemical Engineering, 1988.
- [62] A. Wiselogel, S. Tyson, and Jhonson D. *Handbook on Bioethanol: Production and utilization*. Wyman, 1996.
- [63] Charles E. Wyman, Bruce E. Dale, Richard T. Elander, Mark Holtzapple, Michael R. Ladisch, and Y. Y. Lee. Coordinated development of leading biomass pretreatment technologies. *Bioresource Technology*, 96:1959–1966, 2005.
- [64] Ömer Yildirim, Anton A. Kiss, and Eugeny Y. Kenig. Dividing wall columns in chemical process industry: A review on current activities. *Separation and Purification Technology*, 80:403–417, 2011.
- [65] Christy. Yusuf. Biodiesel from microalgae. *Biotechnology Advances*, 25:294–306, 2007.
- [66] Xuebing Zhao, Keke Cheng, and Dehua Lui. Organosolv pretreatment of lignocelulosic biomass for enzymatic hydrolysis. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 82(5):815–827, 2009.
- [67] Yulin Zhao, Ying Wang, J. Y. Zhu, and Yulin Ragauskas, Art ant Deng. Enhanced enzymatic hydrolysis of spruce by alkaline pretreatment at low temperature. *Biotechnology and Bioengineering*, 99(6):1320–1328, 2007.
- [68] Yi Zheng, Zhongli Pan, Ruihong Zhang, and Bryan M. Jenkins. Kinetic modeling for enzymatic hydrolysis of pretreated creeping wild ryegrass. *Biotechnology and Bioengineering*, 102(6):1558–1569, april 2008.