



**INSTITUTO TECNOLÓGICO
DE CELAYA**



DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA

**“DESARROLLO Y APLICACIÓN DE UN
ENFOQUE JERÁRQUICO PARA EL
DISEÑO DE BIO-REFINERÍAS”**

POR:

M.C. CAROLINA CONDE MEJÍA

**TESIS PRESENTADA AL DEPARTAMENTO DE
INGENIERÍA QUÍMICA COMO REQUISITO
PARCIAL PARA OBTENER EL GRADO DE:**

**DOCTOR EN CIENCIAS
EN INGENIERÍA QUÍMICA**

DIRECTOR DE TESIS:

PH. D. ARTURO JIMÉNEZ GUTIÉRREZ

CELAYA, GTO.

DICIEMBRE, 2013



"2013, Año de la Lealtad Institucional y Centenario del Ejército Mexicano"

Celaya, Gto., 2013-NOV EMBRE-20
DEPTO. DE INGENIERÍA QUÍMICA
Oficio No. 295/2013

Asunto: Aprobación de Impresión
Tesis de DOCTORADO

DR. RAMIRO RICO MARTÍNEZ

JEFE DE DEPARTAMENTO DE ING. QUÍMICA
PRESENTE

De acuerdo con la convocatoria hecha por esa Jefatura a su cargo, con el fin de determinar la Aprobación de Impresión del Proyecto de **DOCTORADO**, titulado:

" Desarrollo y aplicación de un enfoque jerárquico para el diseño de bio-refinerías "

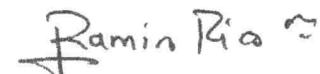
El (la) **C. CAROLINA CONDE MEJIA**, comunica a usted que esta Comisión Revisora de Tesis ha tenido a bien aprobar la impresión de este trabajo.

Lo anterior, para los efectos consiguientes.

Atentamente
"La Técnica por un México Mejor"


Dr. Arturo Jiménez Gutiérrez
Presidente


Dr. Eleazar M. Escamilla Silva
Secretario


Dr. Ramiro Rico Martínez
Vocal




Agustín Jaime Castro Montoya
Vocal suplente

c.c.p. expediente
/cri*

SECRETARÍA DE EDUCACIÓN PÚBLICA
DIRECCIÓN GENERAL DE
INSTITUTOS TECNOLÓGICOS
DEPTO DE ING QUÍMICA
TECNOLÓGICO DE CELAYA



Av. Tecnológico y Antonio García Cubas S/N.C.P. 38010, Celaya, Gto.
AP 57, Conmutador (461)6117575, Correo electrónico: linea@itcelaya.edu.mx
www.itcelaya.edu.mx



ISR
9001:2009/PI OCESOEEDUC

Resumen

En el presente trabajo se propone una metodología para la síntesis y diseño de bio-refinerías basada en el enfoque jerárquico. Esta propuesta está enfocada a las etapas tempranas de diseño cuando se cuenta con un número elevado de alternativas y se requiere de una selección eficiente entre las posibles opciones. El análisis se centró en las bio-refinerías de segunda generación, tomando como caso de estudio la producción de etanol por medio de una plataforma bio-química. Durante el procedimiento es posible evaluar aspectos como los requerimientos de energía, el consumo de agua, aprovechamiento de la materia prima y niveles de rendimiento, lo cual permite una sucesiva reducción en el número de alternativas. Partiendo de un número de 72 posibles rutas de proceso, solo dos rutas fueron seleccionadas como las de mejor potencial.

*Gracias a Dios por darme la voluntad para
terminar esta etapa de mi preparación
profesional.*

Agradezco a

Mi asesor P.h.D. Arturo Jiménez Gutiérrez por su valioso apoyo y contribución a mi formación profesional.

P.h.D. Mahmoud El-Halwagi por sus acertadas observaciones y recomendaciones para este trabajo.

Mi comité revisor Dr. Eleazar Escamilla Silva, P.h.D. Ramiro Rico Martínez y Dr. Agustín Jaime Castro Montoya por sus valiosos comentarios y observaciones para este trabajo.

Agradezco a las instituciones:

Instituto Tecnológico de Celaya

Universidad de Texas A&M

Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT)

Por brindarme las facilidades mientras curse el programa de doctorado.

Agradezco a mis familiares y amigos por su constante apoyo y motivación.

Con amor dedico este trabajo a mi esposo Antioco, gracias por complementar mi vida.

INDICE DE CONTENIDOS

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN	1
CAPÍTULO 2. ANTECEDENTES	4
2.1 Bio-refinerías de segunda generación	4
2.2 Enfoque jerárquico	8
2.3 Técnicas de integración	9
CAPÍTULO 3. DEFINICIÓN DEL PROBLEMA Y METODOLOGÍA	
GENERAL	12
3.1 Definición del problema	12
3.2 Metodología general	15
CAPITULO 4. COMPARACIÓN DE MÉTODOS DE PRETRATAMIENTO PARA LA PRODUCCIÓN DE BIO-ETANOL A PARTIR DE MATERIALES LIGNOCELULÓSICOS	17
4.1 Descripción de los pretratamientos	17
4.2 Proceso de evaluación de las alternativas de pretratamiento	21
4.3 Estimación de Targets para cada pretratamiento	22
4.4 Simulaciones	26
4.5 Resultados para el consumo de energía	28
4.5.1 Costos por consumo de energía sin la implementación de reciclo	28
4.5.2 Costos para el consumo de energía con implementación de reciclo	29
4.5.3 Resultados finales para la comparación de métodos de pretratamiento	36
4.6 Conclusiones	37
CAPITULO 5. EVALUACIÓN DE ALTERNATIVAS DE CONVERSIÓN PARA LA PRODUCCIÓN DE BIO-ETANOL	38
5.1 Descripción de las formas de configuración	38

5.2 Evaluación de las combinaciones entre las alternativas de pretratamiento y las alternativas de configuración para la conversión	40
5.3 Combinaciones potenciales entre pretratamientos y configuraciones de conversión	41
5.4 Simulación de las combinaciones	42
5.4.1 Estimación de la fracción de sólidos como función de la composición de componentes inhibidores	47
5.4.2 Implementación de la etapa de separación	50
5.5 Resultados para las combinaciones	52
5.5.1 Consumo de energía incluyendo la etapa de separación	54
5.5.2 Estimación de costos fijos basados en el tamaño de tanques de fermentación e hidrólisis	57
5.5.3 Resultados finales para la etapa de conversión	59
5.6. Conclusiones	61
CAPÍTULO 6. ANÁLISIS DE SISTEMAS DE PURIFICACIÓN DE BIOETANOL BASADOS EN EL PROCESO HÍBRIDO DESTILACIÓN-SEPARACIÓN CON MEMBRANAS	62
6.1 Descripción de los procesos de pervaporación y permeación de vapor	62
6.1.1 Estimación de la permeancia como función de la temperatura de alimentación	65
6.2 Balance diferencial en función del área de la membrana	66
6.3 Proceso híbrido de separación	70
6.4 Evaluación de las alternativas de purificación basadas en sistemas híbridos	72
6.5 Resultados	75
6.5.1 Consumo de energía en la columna de rectificación como función de la presión en el condensador	75
6.5.2 Resultados para la membrana basada en zeolita	76
6.5.3 Resultados para la membrana de sílice amorfa	78

6.5.4 Resultados finales para el proceso híbrido de separación	81
6.6 Conclusiones	83
CAPÍTULO 7. RESULTADOS FINALES, CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	84
7.1 Resultados finales	84
7.2 Conclusiones	84
7.3 Recomendaciones	85
REFERENCIAS	86
APENDICE. DIAGRAMAS DE FLUJOS EN ASPEN PLUS	92

INDICE DE TABLAS

Tabla 3.1- Composiciones promedio para diferentes LCM, en base seca	13
Tabla 3.2- Abreviaciones para las alternativas de etapas la Figura 3.1	14
Tabla. 4.1- Tipos de pretratamientos	19
Tabla 4.2- Principales condiciones de operación y rendimientos en cada pretratamiento	20
Tabla 4.3- Composición promedio empleada en las estimaciones de este trabajo	23
Tabla 4.4- Datos de rendimiento de azúcares reportados usando una etapa de conversión	23
Tabla 4.5- Estimación de la producción de etanol a partir de cada pretratamiento	26
Tabla 4.6- Lista de componentes que intervienen en el pretratamiento	27
Tabla 4.7- Lista de propiedades ingresadas en Aspen para los componentes no disponibles en la base de datos	27
Tabla 4.8- Sistema de reacción en el pretratamiento	28
Tabla 4.9- Concentraciones de furfural y ácido acético para los escenarios 1 y 2	33
Tabla 4.10- Condiciones para las opciones de pretratamiento con implementación de reciclo directo	35

Tabla 4.11- Costo unitario, índice de costo y toneladas de agua usadas por tonelada de etanol	36
Tabla 5.1- Lista de componentes	43
Tabla 5.2- Sistema de reacción en cada proceso	44
Tabla 5.3- Datos de conversión para cada proceso	46
Tabla 5.4- Condiciones de operación	47
Tabla 5.5- Fracción de sólidos y composiciones para el furfural y ácido acético	50
Tabla 5.6- Resultados para las 16 combinaciones entre pretratamientos y configuraciones	54
Tabla 5.7- Especificaciones para el sistema de separación	55
Tabla 5.8- Tiempo de residencia y velocidad de dilución	57
Tabla 5.9- Tamaño de reactor para cada configuración	58
Tabla 5.10- Costos y producción anual	59
Tabla 6.1- Valores de permeancia y energía de activación de la ecuación (6.4) para el sistema etanol-agua	66
Tabla 6.2- Procedimiento de solución en Matlab para PV	73
Tabla 6.3- Procedimiento de solución en Matlab para VP	74
Tabla 6.4- Valores de área requerida para PV, usando membrana de zeolita	76
Tabla 6.5- Valores de área requerida para VP, usando membrana de zeolita	77
Tabla 6.6- Valores de área requerida para PV, usando membrana de sílice amorfa	79
Tabla 6.7- Valores de área requerida para VP, usando membrana de sílice amorfa	79
Tabla 6.8- Condiciones seleccionadas para cada caso	82

INDICE DE FIGURAS

Figura 3.1- Caso de estudio	14
Figura 3.2- Esquema para la metodología general	16
Figura 4.1- Estimación de los costos de energía para los diferentes pretratamientos	29
Figura 4.2- Escenarios para la implementación del reciclaje directo	31
Figura 4.3- Consumo de energía como función de la fracción de vapor que se envía al reciclaje	32
Figura 4.4- Costo para el método AFEX como función de la fracción de vapor que se envía al reciclaje	34
Figura 4.5- Costos para los pretratamientos usando reciclaje directo	35
Figura 5.1- Configuraciones basadas en hidrólisis ácida	39
Figura 5.2- Configuraciones basadas en hidrólisis enzimática	40
Figura 5.3- Integración de las etapas de pretratamiento y conversión	41
Figura 5.4- Combinaciones entre opciones de pretratamiento y configuraciones de conversión	42
Figura 5.5- Sistema de separación	51
Figura 5.6- Costo de energía incluyendo una etapa de concentración de etanol	56
Figura 5.7- Mejores configuraciones para la producción de bio-etanol	60
Figura 6.1- Representación de pervaporación (a) y permeación de vapor (b)	63
Figura 6.2- Pervaporación con un gradiente de presión de vapor	64
Figura 6.3- Proceso híbrido de separación destilación-separación con membranas	70
Figura 6.4- Sección de módulos en la separación con membranas	71
Figura 6.5- Consumo de energía en la columna de rectificación	75
Figura 6.6- Resultados para la membrana de zeolita usando el método PV	78
Figura 6.7- Resultados para la membrana de sílice amorfa usando el método VP	81
Figura 7.1- Solución para el problema de producción de bio-etanol	84

INTRODUCCIÓN

CAPITULO I. INTRODUCCIÓN

Actualmente, existe un constante interés por reducir la dependencia del petróleo como principal fuente de energía y de materia prima para la producción de derivados. Se han propuesto materias primas alternativas; las rutas de transformación para estos materiales han originado un concepto de planta análogo a las refinerías, denominado bio-refinerías. Una bio-refinería es aquella fábrica que produce combustibles, químicos y energía a partir de materiales renovables (Naik y col., 2010). Este tipo de plantas se han clasificado como de primera, segunda y tercera generación dependiendo del tipo de materia prima que empleen. Las bio-refinerías de primera generación han sido las primeras en implementarse; sin embargo, su aceptación ha sido incompleta, principalmente porque están basadas en materiales como el maíz, la caña de azúcar y la soya, que generan una competencia directa con los recursos para la alimentación; además, los costos de producción tienden a ser elevados. Por ejemplo, en el caso de Estados Unidos la producción de bioetanol depende en parte de los subsidios otorgados por las dependencias ambientales como compensación a la reducción en emisiones de dióxido de carbono. Una bio-refinería eficiente debe satisfacer tanto aspectos técnicos y económicos como ambientales y sociales. La investigación para la implementación de las bio-refinerías de segunda y tercera generación se ha basado en este enfoque; sin embargo, el tipo de materia prima empleada dificulta el proceso de transformación (bio-proceso). La segunda generación de bio-refinerías emplea materiales como residuos agrícolas y agroindustriales, mientras

que la tercera generación se basa en el uso de materiales como las algas y cultivos especializados.

Los bio-procesos se caracterizan por comprender principalmente tres etapas de transformación, las cuales son un pretratamiento para la materia prima, la conversión del material al producto deseado, y la separación para alcanzar las características requeridas del producto. Las posibles rutas de síntesis para obtener un bio-producto son múltiples; sin embargo, pocas resultarán eficientes. El estudio detallado de cada una de las alternativas de proceso resultaría complicado e innecesario. Por otro lado, se ha observado que los bio-procesos demandan un alto consumo de energía y de agua; además, se generan subproductos, que pueden ser perjudiciales si se liberan al medio ambiente, o de utilidad si se les separa de manera adecuada. En este trabajo se ha elegido un enfoque jerárquico para realizar una evaluación eficiente de las diferentes rutas de bio-procesos. Este método se caracteriza por descartar rápidamente las opciones con poco potencial y lleva a cabo la selección de las alternativas más eficientes. El objetivo general de este trabajo es el desarrollo de una metodología basada en un enfoque jerárquico para la síntesis y diseño integral de bio-refinerías. El resultado que se espera alcanzar no es solamente proporcionar una única solución, sino varias buenas alternativas de solución dependiendo de las distintas condiciones que puedan existir en la implementación de una bio-refinería. En este estudio se entiende por bio-refinería integral aquella planta donde se aprovechan la mayor cantidad de los recursos materiales y energéticos del proceso.

El caso de estudio que se definió para este trabajo fue la obtención de etanol a partir de materiales lignocelulósicos (LCM), el cual se clasifica dentro las bio-refinerías de segunda generación. Uno de los motivos para la elección de este bio-producto es su importante aplicación como combustible líquido. Por otro lado, la materia prima es económica y no es fuente directa de alimentación, ya que puede componerse principalmente de residuos agrícolas o agroindustriales. Estos materiales se caracterizan por contener tres principales componentes, celulosa, hemicelulosa y lignina. El proceso de producción estará basado en una plataforma bio-química, la cual consiste en una etapa de pretratamiento, un proceso de hidrólisis y un proceso de fermentación. La separación de etanol debe dividirse en dos etapas, primero la concentración de etanol a partir de la mezcla de fermentación, y segundo la purificación a partir de la mezcla azeotrópica etanol-agua.

ANTECEDENTES

CAPITULO II. ANTECEDENTES

2.1 Bio-refinerías de segunda generación

Existen varias barreras técnicas para la obtención de bio-etanol a partir de LCM (materiales lignocelulósicos), por ejemplo la disponibilidad de las materias primas dependerá de la temporada del año, y podría requerirse de más de un tipo de materia prima para satisfacer una meta de producción. Por lo tanto, se requieren análisis para la ubicación de las plantas contemplando la disponibilidad de materia prima y los costos por transporte. Otros inconvenientes son la necesidad de un pretratamiento a la materia prima antes del proceso de conversión, bajos rendimientos por problemas de inhibición debido a productos secundarios, y una alta demanda de energía en la etapa de separación. En años recientes diversos trabajos de investigación se han enfocado a la búsqueda de soluciones a estas limitantes en la producción de bio-etanol y otros bio-productos. Algunos trabajos relacionados con el problema de suministro de materias primas incluyen el de Bowling y col. (2011), quienes desarrollaron un problema de optimización para el suministro de una bio-refinería incluyendo su localización óptima. Stephen y col. (2010) presentaron otra aproximación al problema de suministro, y definieron una región de Alberta Canada para la posible localización de fábricas dependiendo de la variabilidad en la disponibilidad de materias primas provenientes de residuos agrícolas.

La etapa de pretratamiento tiene como finalidad mejorar los niveles de conversión de los LCM; sin embargo, esta etapa representa un costo adicional,

cuando se compara a un bio-proceso con un proceso convencional, en el cual la materia prima es directamente alimentada a la etapa de conversión. Con la finalidad de minimizar el impacto de la contribución del pretratamiento al costo total, es necesario seleccionar un método tan eficiente como sea posible. La comparación y la evaluación de diferentes métodos de pretratamiento han sido reportadas por varios trabajos experimentales (Binod y col., 2012; Gupta y col., 2011; Lloyd y Wyman, 2005; Mosier y col., 2005; Negro y col., 2003). Un esfuerzo notable ha sido presentado por Wyman y col. (2005a; 2005b; 2009), quienes reportaron los rendimientos de azúcares de diferentes métodos de pretratamiento seguidos de una etapa de hidrólisis enzimática, con materiales como el rastrojo de maíz y virutas de madera.

En el caso de los LCM, para liberar los azúcares reductores, es necesario tratarlos con una etapa de hidrólisis, la cual puede ser ácida o enzimática. La hidrólisis ácida puede implementarse a altas concentraciones de ácido y bajos niveles de temperatura, o con bajas concentraciones de ácido a altos rangos de temperatura. La corrosión en los equipos es el principal problema del uso de altas concentraciones de ácido, y los altos requerimientos de energía son la principal limitante de la implementación a bajas concentraciones de ácido (Rinaldi y Schüth, 2009). La hidrólisis enzimática se caracteriza por bajos consumos de energía, pero está limitada por el elevado costo de las enzimas (Aden, 2008; Kazi y col., 2010; Steele y col., 2005; Xu y col., 2009). Una posible solución, para reducir los costos en la hidrólisis enzimática es la recuperación y reciclaje de las enzimas (Gregg y col., 1998; Gregg y Saddler, 1996; Lu y col., 2002); la correcta funcionalidad de

esta alternativa depende en gran medida del tipo de reactor y de su adecuado diseño, donde se implemente la hidrólisis. El uso de métodos como la ultrafiltración es una posible alternativa para la separación de las enzimas (Steele y col., 2005). La producción *in situ* de celulasa también ha sido contemplada como una alternativa de reducción al costo de las enzimas; este proceso sería paralelo a la fermentación y un porcentaje de la materia prima sería empleado para la generación de la enzima (Mekala y col., 2008). Otra opción está relacionada con el empleo de microorganismos modificados capaces de realizar dos funciones, la obtención de azúcares a partir de hemicelulosa y celulosa, y la producción de alcohol con los azúcares (Lynd y col., 2005; Xu y col., 2009). A este proceso se le conoce como bio-proceso consolidado y requiere de constante investigación en el desarrollo de nuevos microorganismos.

No obstante el proceso de fermentación alcohólica ha sido conocido desde hace varios siglos, todavía existen diversas oportunidades de mejora sobre su implementación. Para alcanzar mayores rendimientos es necesario modificar las características de los microorganismos disponibles; por ejemplo, el nivel de aprovechamiento de los azúcares y la resistencia, tanto a concentraciones mayores de alcohol como a la presencia de algunos subproductos (Klinke y col., 2004; Krishnan y col., 1999; Palmqvist y Hahn-Hägerdal, 2000a; 2000b). Entre los microorganismos más empleados para la fermentación de etanol se encuentran *Saccharomyces cerevisiae*, el cual es capaz de degradar azúcares de seis carbonos, *Candida shehatae*, que consume azúcares de cinco carbonos, y *Zymomonas mobilis*, que es capaz de emplear ambos tipos de azúcares con

diferentes rendimientos para la producción de alcohol (Chen, 2011). Los principales sustratos que se obtienen de los LCM son glucosa y xilosa, y su aprovechamiento está directamente relacionado al tipo de microorganismo empleado y a la forma de implementación del sistema de conversión (Dutta y col., 2010; Kazi y col., 2010; Morales-Rodriguez y col., 2011).

La separación de bio-etanol anhidro proveniente de una mezcla de fermentación usando LCM presenta dos principales problemas, el alto grado de dilución del etanol dentro de la mezcla [2-6 wt% (porcentaje en peso) de etanol] y la presencia de un azeótropo antes del valor de pureza deseada. La obtención de etanol anhidro requerirá de la combinación de más de un tipo de proceso de separación. Dentro de la industria, la combinación de destilación convencional con destilación azeotrópica, destilación extractiva y adsorción usando tamices moleculares (*molecular sieves*) son los sistemas más empleados para la obtención de etanol anhidro (Dias y col., 2009b; Kumar y col., 2010). Sin embargo, existen otras alternativas para concentrar el etanol o para completar su purificación. Entre las alternativas más promisorias están la extracción líquido-líquido, la pervaporación, la permeación de vapor y la destilación extractiva usando nuevos solventes (Avilés Martínez y col., 2011; Koch y col., 2013; Roth y col., 2013; Vane, 2005; Vane y Alvarez, 2008). El consumo de energía de estos sistemas de separación ha sido uno de los parámetros más importantes de comparación en varios estudios (Dias y col., 2009b; Hernández, 2008; Huang y col., 2010; Vane y col., 2010), los cuales han demostrado el potencial de estas alternativas. Existen diferentes áreas de investigación para lograr la implementación exitosa de estas

alternativas. Por ejemplo, en el caso de destilación extractiva y extracción líquido-líquido se requiere del estudio de diferentes solventes, y en el caso de los sistemas de separación con membranas es necesario el desarrollo de nuevos materiales para reducir el costo de inversión.

2.2 Enfoque jerárquico

El enfoque jerárquico fue uno de los primeros métodos aplicados al diseño de plantas químicas. Uno de sus principales referentes es el trabajo de Douglas (1988). Este método consiste en la descomposición de un problema complejo en varios sub-problemas más simples, y representa una poderosa herramienta sobre todo en las etapas iniciales de diseño. Gracias al desarrollo de las herramientas computacionales, la implementación del método jerárquico resulta más atractiva.

Como lo refieren Dimian y Bildea (2008), cualquier metodología sistemática debe tener al menos dos méritos:

- 1) Proporcionar una guía que permita evaluar la factibilidad de un proceso global, así como su flexibilidad de operación, antes de involucrar un alto detalle de diseño.
- 2) No debe concretarse a elegir solamente una solución óptima, sino que debe proporcionar varias buenas alternativas de acuerdo con distintos criterios de diseño.

Siguiendo una metodología basada en el enfoque jerárquico es posible alcanzar estos dos méritos. Este método no garantiza encontrar una solución óptima, pero proporciona buenas soluciones para el problema de diseño.

Una forma de evaluar la factibilidad de un proceso es mediante la estimación de objetivos (*targets*), los cuales permiten determinar el potencial de un proceso sin la necesidad de involucrar un nivel detallado de diseño. Algunos ejemplos de *targets* son, un nivel máximo de producción, un costo mínimo por unidad de producto, y un valor mínimo de consumo de energía. Proporcionar varias buenas alternativas de solución se refiere a que, por lo general, una única solución no satisface todas las posibles necesidades de un proceso, debido a que este puede ser implementado en distintas condiciones. En el caso de las bio-refinerías, por ejemplo, existen dos formas de implementar la etapa de hidrólisis, la primera en medio ácido y la segunda en medio enzimático. Si en un país el costo de las enzimas es bajo, la mejor solución será usar una ruta donde se incluya hidrólisis enzimática, pero si el costo de las enzimas es muy elevado, posiblemente la mejor solución será usar hidrólisis ácida dentro de la ruta de producción.

2.3 Técnicas de integración de procesos

La industria química ocasiona un alto impacto al medio ambiente, tanto por el alto consumo de recursos que requiere como por los desechos que se generan. Desafortunadamente, las bio-refinerías no están exentas de estas características de manera inicial. Por ejemplo, los procesos de hidrólisis y fermentación se caracterizan por ser sistemas muy diluidos, por lo que el consumo de agua es elevado.

Anteriormente, un buen diseño de proceso era aquel que satisfacía aspectos técnicos y económicos. De acuerdo con Dimian y Bildea (2008), el diseño moderno de procesos consiste en una óptima combinación de aspectos técnicos, económicos, ambientales y sociales en un proceso altamente integrado. Según El-Halwagi (2012) el diseño sustentable de procesos puede definirse como una actividad que conduzca al desarrollo económico, la protección ambiental y el progreso social de las generaciones actuales, sin comprometer el derecho de las futuras generaciones de tener un medio que satisfaga sus necesidades. Si se analizan ambas definiciones, puede concluirse que el diseño moderno de procesos consiste en diseñar procesos más sustentables. Entre los principales objetivos de un diseño sustentable se encuentran la conservación de los recursos, el reciclaje/reuso, la prevención de la contaminación, el aseguramiento de rentabilidad, los mejores rendimientos, el incremento de las ganancias, y un alto control de calidad y de seguridad en el proceso.

Una forma de garantizar un mayor grado de sustentabilidad en un proceso es recurriendo a la aplicación de técnicas de integración. Las técnicas de integración de procesos surgieron por la necesidad de generar ahorros de energía. Actualmente, como se presenta por El-Halwagi (2012), las técnicas de integración pueden emplearse para resolver diversas necesidades de la industria para diseñar procesos más sustentables. Los métodos de integración incluyen técnicas gráficas, algebraicas y de optimización, y dependiendo del tamaño y complejidad del problema puede hacerse una elección adecuada entre estos métodos. Las principales aplicaciones en integración de procesos son las redes de reciclaje

directo, las redes de intercambio de masa, la integración de energía, la integración de calor y potencia, la integración de propiedades y las redes de consumo de agua. La aplicación de técnicas de integración en biorefinerías de primera generación ha sido reportada por Karuppiah y col. (2008), Grossmann y Martín (2010) y Cucek y col. (2011). En estos trabajos se ha demostrado el gran potencial de reducción en el consumo de energía y en el consumo de agua en la producción de bio-etanol.

***DEFINICIÓN DEL PROBLEMA Y
METODOLOGÍA GENERAL***

CAPITULO III. DEFINICIÓN DEL PROBLEMA Y METODOLOGÍA GENERAL

3.1 Definición del problema

En el grupo de los materiales lignocelulósicos se incluyen diferentes tipos de materiales. La Tabla 3.1 muestra una lista de ejemplos y su composición promedio de celulosa, hemicelulosa y lignina, en base seca. En este trabajo se empleó una composición similar a la reportada para el bagazo de caña y para el rastrojo de maíz.

Para producir etanol anhidro a partir de materiales lignocelulósicos, existen varias posibles rutas de proceso. Después de una extensa revisión del estado del arte, se delimitó el problema a 6 posibles opciones de pretratamientos y 6 formas de implementar la etapa de conversión (Figura 3.1). Para separación únicamente se está contemplando una opción para concentrar el etanol, y dos posibles métodos de purificación (la Tabla 3.2 presentan los nombres de las alternativas de etapas). Estos números de alternativas de etapas de proceso generan 72 posibles rutas para transformar la materia prima en etanol anhidro; sin embargo, solo un número limitado de rutas tendrán un buen desempeño y quizás exista sólo una alternativa que muestre el mejor nivel de eficiencia. Diseñar una estrategia que permita encontrar la mejor o mejores rutas para la producción de un bio-producto representa un reto muy interesante en Ingeniería Química. Por lo tanto, el problema que se planteó en este trabajo queda expresado de esta manera. *Dado un importante número de alternativas de síntesis para la obtención de un bio-producto a partir de un tipo de materia prima, encontrar la mejor ruta de proceso,*

considerando tanto aspectos técnicos y económicos como ambientales y sociales.

De acuerdo con el caso de estudio, el problema consiste en encontrar la mejor ruta de proceso para obtener etanol anhidro.

Tabla 3.1- Composiciones promedio para diferentes LCM, en base seca

Material	Celulosa	Hemicelulosa	Lignina
Maderas duras			
Abedul blanco	41	36.2	18.9
Álamo	50.8-53.3	26.2-28.7	15.5-16.3
Maple rojo	44.1	29.2	24
Maderas blandas			
Pinus banksiana	41.6	25.6	28.6
Pinus pinaster	42.9	17.6	30.2
Abeto	43.9	26.5	28.4
Residuos agrícolas			
Olotos de maíz	33.7-41.2	31.9-36	6.1-15.9
Bagazo de caña	40	27-37.5	10-20
Paja de trigo	32.9-50	24-35.5	8.9-17.3
Paja de arroz	36.2-47	19-24.5	9.9-24
Tallos de maíz	35-39.6	16.8-35	7-18.4
Paja de cebada	33.8-37.5	21.9-24.7	13.8-15.5
Tallos de soya	34.5	24.8	19.8
Tallos de algodón	38.4-42.6	20.9-34.4	21.45
Switch grass (tipo de pastizal)	32.0	25.2	18.1
Rastrojo de maíz	40	25	17
Coastal bermuda grass (tipo de pastizal)	25	35	6

*Adaptada de Garrote y col. (1999), Saha (2003) y Balat y col. (2008)

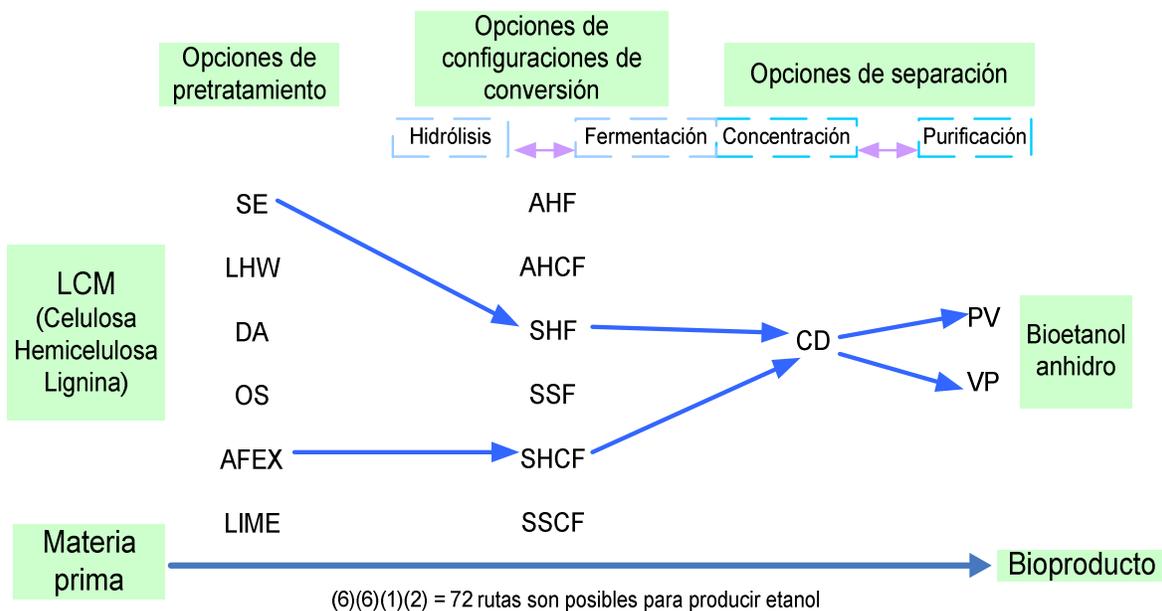


Fig. 3.1- Caso de estudio

La Tabla 3.2- Abreviaciones para las alternativas de etapas la Figura 3.1

Abreviación	Pretratamiento
SE	Explosión de vapor
LHW	Tratamiento con agua caliente
DA	Solución ácida diluida usando H ₂ SO ₄
LIME	Extracción alcalina con Ca(OH) ₂
AFEX	Tratamiento con amoníaco
OS	Tratamiento con solvente orgánico
	Configuración de conversión
AHF	Hidrólisis ácida y fermentación
AHCF	Hidrólisis ácida y cofermentación
SHF	Hidrólisis enzimática y fermentación
SHCF	Hidrólisis enzimática y cofermentación
SSF	Hidrólisis enzimática y fermentación simultaneas
SSCF	Hidrólisis enzimática y cofermentación simultaneas
	Proceso de separación
CD	Destilación convencional
PV	Pervaporación
VP	Permeación de vapor

3.2 Metodología General

La metodología se basa en el método jerárquico. La producción de bio-etanol a partir de LCM se dividió en tres sub-problemas, donde cada uno corresponde a una etapa de proceso. El procedimiento general consistió del siguiente orden:

1. Comparar varias alternativas de pretratamiento, usando como principal criterio el consumo de energía, y seleccionar las opciones con mejor potencial.
2. Definir configuraciones de conversión y acoplarlas a las opciones de pretratamiento seleccionadas.
3. Comparar las combinaciones pretratamiento-conversión y seleccionar las más eficientes.
4. Añadir una etapa de concentración de etanol a las combinaciones seleccionadas para reducir el número de opciones seleccionadas.
5. Compara el costo fijo, para las opciones basadas en hidrólisis enzimática, tomando como criterio el tamaño de los tanques de fermentación e hidrólisis.
6. Integrar algunas alternativas de purificación de etanol.
7. Seleccionar las mejores rutas de para la producción de etanol anhidro.

La Figura 3.2 presenta un esquema general para la metodología de este trabajo.

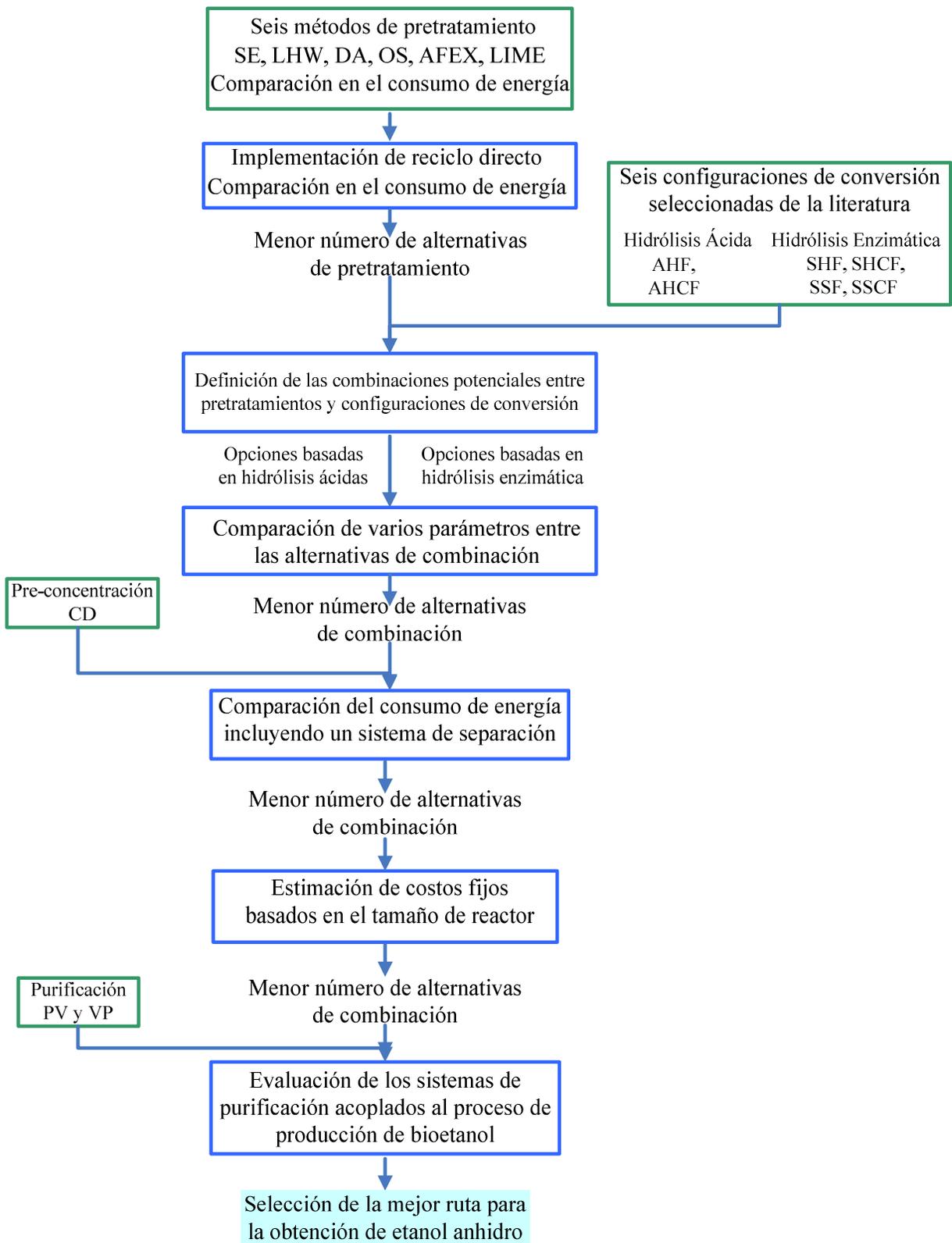


Fig. 3.2- Esquema para la metodología general

RESULTADOS

***COMPARACIÓN DE MÉTODOS DE
PRETRATAMIENTO PARA LA PRODUCCIÓN DE
BIO-ETANOL A PARTIR DE MATERIALES
LIGNOCELULÓSICOS***

CAPITULO IV. COMPARACIÓN DE MÉTODOS DE PRETRATAMIENTO PARA LA PRODUCCIÓN DE BIO-ETANOL A PARTIR DE MATERIALES LIGNOCELULÓSICOS

Dentro de una bio-refinería basada en una plataforma bioquímica, el pretratamiento es la etapa que debe implementarse antes de la conversión para facilitar la liberación de azúcares para mejorar los rendimientos de etanol. En la literatura existen reportados diferentes tipos de pretratamientos para materiales lignocelulósicos. En la Tabla 4.1 se presenta una clasificación de estos métodos, la cual se elaboró con la información descrita por Hu y col (2008) y Kumar y col (2009). Este trabajo se centró en la comparación de dos métodos fisicoquímicos (SE, LHW) y cuatro métodos químicos (DA, AFEX, LIME, OS), los cuales presentaron el mejor potencial al analizar sus características. La información y resultados que se presentan en este capítulo fueron reportados por Conde-Mejía y col. (2012).

4.1 Descripción de los pretratamientos

Los métodos LHW y SE usan agua como medio de tratamiento sin ningún tipo de químico adicional. La principal diferencia entre estos dos métodos es la forma de alimentar el agua. En el caso de SE se usa en forma de vapor saturado, mientras que para LHW, el agua se alimenta como líquido saturado (Allen y col., 2001; Laser y col., 2002). En ambos métodos se produce principalmente la hidrólisis parcial de hemicelulosa, y en un menor grado la hidrólisis de celulosa; mientras que, el componente lignina no es modificado en forma apreciable. Por otro lado, en los dos casos se presenta la producción de compuestos que pueden

actuar como inhibidores en etapas posteriores de conversión (Thomsen y col., 2009). En el método DA, la solución ácida se mantiene en contacto con el LCM por un periodo de tiempo a una temperatura de 160 °C. La alternativa que aquí se analiza consiste en un medio con ácido sulfúrico en mínima concentración (0.49%). Este método se caracteriza por incrementar el grado de hidrólisis de hemicelulosa respecto a los métodos SE y LHW; sin embargo, el componente lignina permanece sin modificaciones importantes (Lloyd y Wyman, 2005). El método LIME consiste principalmente en un proceso de extracción del componente lignina por un medio alcalino a presión atmosférica. En este método los tiempos de residencia pueden variar en el orden de días hasta horas, dependiendo del rango de temperatura de operación. En este estudio se seleccionaron las condiciones donde el tiempo de residencia es de una hora, operando a una temperatura de 120 °C (Chang y col., 1998). En el método AFEX, el material es expuesto a amoníaco líquido concentrado a una presión elevada por un periodo de tiempo, y después la presión se reduce repentinamente. En este método no existe un grado de hidrólisis importante en la celulosa o hemicelulosa, y el componente lignina permanece en la mezcla; sin embargo, el rendimiento en la etapa de conversión mejora considerablemente (Teymouri y col., 2004). Finalmente, el método OS involucra el uso de un medio orgánico como solvente y un componente ácido, generando dos efectos en el material, la deslignificación y la hidrólisis parcial de hemicelulosa y celulosa. En este método se producen dos fases, una contiene la mayor parte del solvente con la lignina disuelta y la otra contiene la mayor parte de los sólidos remanentes (Pan y col., 2006). En este proceso es necesaria la recuperación y reciclaje del solvente.

Tabla. 4.1- Tipos de pretratamientos

Pretratamiento	Fuente de energía	Efecto	Ventajas y desventajas
Biológicos	Microorganismos (hongos, actinomicetos)	Remueve lignina	Bajo consumo de energía, muy baja velocidad de hidrólisis, materiales de desecho por degradación.
Físicos	Mecánica (compresor, martillos)	Reducción en el tamaño de partícula y en la cristalinidad de la celulosa	Alto consumo de energía, incluso puede ser mayor al contenido inherente del material.
	Irradiación (rayos gama, microondas)	Incrementa el área superficial y el tamaño de poro. Despolimerización parcial de la lignina.	Escasa investigación en este campo
	Eléctrica (Pulso eléctrico)	Rompe las paredes celulares	Condiciones ambientales, equipo simple. Escasa investigación en este campo.
Fisicoquímicos	Hidrotermólisis (LHW)	Hidrólisis parcial de hemicelulosa	Bajas presiones y bajas pérdidas de xilosa
	Explosión de vapor (SE)		Proceso simple, pérdidas considerables de xilosa.
Químicos	Hidrólisis ácida (ácidos, sulfúrico, carbónico, fosfórico)	Reduce la cristalinidad de la celulosa. Hidrólisis parcial o completa de hemicelulosa. Remoción de lignina	Tiempos cortos de residencia, alta conversión de hemicelulosa. Problemas de corrosión.
	Extracción Alcalina (Hidróxidos, de calcio de sodio, de amonio)		Bajas temperaturas y bajas presiones. Largos tiempos de residencia. Pérdidas por formación de sales.
	Explosión de dióxido de carbono		No se producen inhibidores. Puede requerir combinarse con un segundo tipo de pretratamiento
	Explosión de fibras usando amoníaco (AFEX)		No produce inhibidores. Baja efectividad con altos contenidos de lignina, opera a altas presiones.
	Oxidante (ozono)		Buen funcionamiento con bajos contenido de lignina. Alto costo de operación.
	Organosolvente (etanol-agua, benceno-agua butanol-agua)		Alto grado de deslignificación. Requiere un proceso adicional para recuperar el solvente.

Adaptada de Hu y col. (2008) y Kumar y col. (2009)

La Tabla 4.2 resume las principales condiciones de operación para cada pretratamiento y presenta los rendimientos reportados en cada caso.

Tabla 4.2- Principales condiciones de operación y rendimientos en cada pretratamiento

Método	Referencia	sólidos (wt%)	T [°C]	Tiempo (min)	Agente químico	Recuperación de sólidos (% basado en contenido inicial del componente)	Conversión a azúcares (% basado en contenido inicial del reactivo)
SE	Laser y col.(2002)	0.5	220	2	Sin	*C-94% H-22% L - 100%	C→G -- 4% H→X - 26%
LHW	Wyman y col.(2005a); Mosier y col. (2005)	0.16	190	15	Sin	C-94.38% H-31.5% L - 100%	C→G - 5.62% H→X- 42.31%
DA	Wyman y col.(2005a); Lloyd y Wyman (2005)	0.25	160	20	[H ₂ SO ₄] = 0.49% en agua	C-93.74% H- 10% L - 100%	C→ G -6.26% H→X -62.3%
AFEX	Wyman y col.(2005a); Teymouri y col. (2004)	0.38	90	5	1:1 (NH ₃ : material seco)	C-100% H-100% L - 100%	
Lime	Chang y col. (1998)	0.09	120	60	9% Ca(OH) ₂ w/w material seco	C-100% H-100% L - 86%	
OS	Pan y col. (2006)	0.1	180	60	ETOH 50% v/v agua; H ₂ SO ₄ 1.25% w/w material seco	C-88.14% H-22.24% L - 26.63%	C→G - 1.01% H→X -45.39%

*C: celulosa, H: hemicelulosa, L: lignina, G: glucosa, X: xilosa.

4.2 Proceso de evaluación de las alternativas de pretratamiento

Se desarrollaron las siguientes etapas para evaluar las alternativas de pretratamientos.

1. Se llevó a cabo la estimación de la potencial producción de etanol en cada pretratamiento, expresada como galones de etanol/tonelada de material. Estos *targets* (objetivos) fueron usados para comparar el posible nivel de producción y para estimar el costo por galón de etanol en cada pretratamiento.
2. Se implementó la simulación de las seis alternativas de pretratamiento en Aspen plus, sin el uso de reciclo directo. Fue necesaria la definición de propiedades para los componentes que no se encuentran disponibles en la base de datos del simulador.
3. Se compararon los requerimientos de energía de las seis alternativas; basados en este criterio se seleccionaron las mejores opciones.
4. Se realizó la implementación de nuevas simulaciones usando la técnica de reciclo directo para reducir el consumo de energía y de agua. En este punto se obtuvo el consumo de energía como función de la fracción de masa de la corriente de salida que se envió al reciclo. Los diagramas implementados en Aspen plus con el uso del reciclo directo se presentan en el apéndice.
5. Se consideró el problema de inhibición por dos componentes representativos, furfural y ácido acético.
6. Los costos de energía fueron estimados nuevamente, y cuando fue necesario se estimó el costo por el consumo del agente químico. La suma

de ambos costos fue considerada como una aproximación del costo total de operación. Mediante la comparación de este resultado fue posible reducir el número de alternativas para la etapa de pretratamiento.

4.3 Estimación de Targets para cada pretratamiento

Para predecir la potencial producción de etanol usando los diferentes tipos de pretratamiento, se recurrió a la estimación de *targets* expresados como galones de etanol producidos por cada tonelada de materia prima. La estimación de estos *targets* estuvo basada en las relaciones estequiométricas, entre los componentes de la materia prima y el etanol (producto principal) y datos de conversión reportados en la literatura. Se supuso que en la etapa de separación no existen pérdidas de etanol. La Tabla 4.3 presenta la composición de la materia prima que se usó para este análisis. El tipo de materiales que pueden presentar una composición similar son los residuos agrícolas tales como, bagazo de caña y rastrojo de maíz. La Tabla 4.4 muestra los datos de rendimiento para cada método, que fueron tomados de la literatura. Para la etapa de fermentación se fijó el porcentaje de 95% para la conversión de etanol a partir de glucosa y de 60% a partir de xilosa (Zhang y col., 2009). Los cálculos estuvieron basados en 100 kilogramos de material seco, pero los resultados finales se expresaron como volumen de etanol por tonelada de material seco, usando un valor de densidad de etanol igual a 0.79 Kg/lit.

Tabla 4.3- Composición promedio empleada en las estimaciones de este trabajo

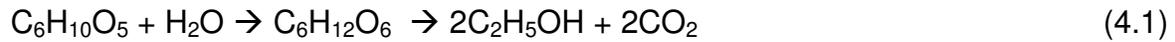
Componente	Composición porcentual (base seca)
Celulosa	40
Hemicelulosa	27
Lignina	23
otros	10

Tabla 4.4- Datos de rendimiento de azúcares reportados usando una etapa de conversión

Pretratamiento	Referencia	LCM	Conversión global usando EH o SSF (en base masa)
SE	Laser y col. (2002)	Bagazo de caña	85% de conversión basada en celulosa residual con *SSF
LHW	Wyman y col. (2005a); Mosier y col. (2005)	Rastrojo de maíz	Rendimiento usando *EH; Xilosa 30.7% y Glucosa 58.2%
DA	Wyman y col. (2005a); Lloyd y Wyman (2005)	Rastrojo de maíz	Rendimiento usando EH; Xilosa 35.3% y Glucosa 57.2%
AFEX	Wyman y col. (2005a); Teymouri y col. (2004)	Rastrojo de maíz	Rendimiento usando EH; Xilosa 30.2% y Glucosa 61.8%
LIME	Chang y col. (1998)	Bagazo de caña	Rendimiento usando EH; Xilosa 26.65% y Glucosa 40.73%
OS	Pan y col. (2006)	Virutas de madera	97% de conversión basada en celulosa residual usando EH

*(SSF) sacarificación y fermentación simultánea, (EH) hidrólisis enzimática

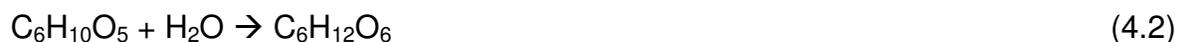
Para el caso SE se ha reportado que el 94% de la celulosa inicial es recuperada después del pretratamiento (Tabla 4.2), y que 85% de esta celulosa recuperada fue convertida a etanol en el proceso de SSF (Tabla 4.4). La ecuación 4.1 se usa para estimar la cantidad de etanol esperada con este pretratamiento.



Basados en la composición promedio reportada en la Tabla 4.3, en cada 100kg de materia prima pueden convertirse $40\text{kg} (0.94)(0.85) = 31.96\text{kg}$ de celulosa a etanol, y por estequiometría encontramos que se producen $31.96\text{kg} (2 \cdot 46 \text{ kg} / 162\text{kg}) = 18.15\text{kg}$ de etanol. El valor de la densidad de etanol permite estimar el volumen de etanol producido por 100kg de materia prima, 22.9748 lt.

En los métodos LHW, DA, AFEX y LIME los rendimientos reportados en la Tabla 4.4 expresan la cantidad de azúcar obtenida/azúcares teóricos totales, donde azúcares teóricos totales = xilosa + glucosa (Wyman y col., 2005a). La producción teórica de azúcares se estima usando la composición promedio y las ecuaciones 4.2 y 4.3. En 100 kg de material, la producción teórica es $40\text{kg} (180\text{kg} / 162\text{kg}) = 44.44 \text{ kg}$ de glucosa a partir de celulosa, y la producción teórica de xilosa es $27\text{kg} (150\text{kg} / 132\text{kg}) = 30.68\text{kg}$ a partir de hemicelulosa; por lo tanto, la cantidad teórica de azúcares es 75.12 kg. Por ejemplo, en el caso del método LHW, usando los datos de la Tabla 4.4 se producen $0.3070 (75.12 \text{ kg}) = 23.06 \text{ kg}$ de xilosa y $0.5820 (75.12 \text{ kg}) = 43.72 \text{ kg}$ de glucosa. Para conocer la cantidad de etanol aproximada se usaron las ecuaciones 4.4 y 4.5 y los valores de conversión en la fermentación; de este modo, se tiene que $0.95 (43.72\text{kg}) = 41.53\text{kg}$ de glucosa se convierten en etanol y $0.60(23.06\text{kg}) = 13.83\text{kg}$ de xilosa se convierten

en etanol. A partir de estequiometria se tiene que $41.52 \text{ kg} (2 \cdot 46 \text{ kg} / 180) = 21.21 \text{ kg}$ y $13.83 \text{ kg} (1.67 \cdot 46 \text{ kg} / 150) = 7.08 \text{ kg}$, lo cual equivale a 35.81 lt de etanol por 100 kg de materia prima. De forma similar se estimaron los valores para los métodos DA, AFEX y LIME.



En el caso del pretratamiento OS, se reportó una recuperación de 88.14% de la celulosa inicial, y 97% de esta fracción fue convertida a glucosa usando EH (Pan y col., 2006). Partiendo de la misma base para la materia prima se obtienen $40 \text{ kg} (0.8814)(0.97) = 34.20 \text{ kg}$ de celulosa que pueden convertirse a glucosa. Por estequiometria se obtienen que $34.20 \text{ kg} (180/162) = 38.00 \text{ kg}$ de glucosa. Por lo tanto, usando 95% de conversión en fermentación pueden obtenerse $38.00(2 \cdot 46/180)(0.95) = 18.41 \text{ kg}$ de etanol, y el volumen de etanol estimado equivale a 23.30 l en 100kg de materia prima. La Tabla 4.5 resume los resultados de la producción de etanol estimada para cada pretratamiento.

Tabla 4.5- Estimación de la producción de etanol a partir de cada pretratamiento

Pretratamiento	Litros de etanol/ tonelada de material seco	Galones de etanol/ tonelada de material seco
SE	229.75	60.69
LHW	358.10	94.43
DA	366.33	96.77
AFEX	372.53	98.41
Lime	265.32	70.09
OS	233.05	61.56

4.4 Simulaciones

Todas las simulaciones se basaron en una alimentación de 42 toneladas por hora, la cual equivale a procesar aproximadamente 1000 toneladas por día de materiales lignocelulósicos. La Tabla 4.6 muestra la lista de componentes que intervienen en la etapa de pretratamiento; se distingue entre los componentes existentes en la base de datos de Aspen y los no existentes. Para el caso de los componentes no disponibles fue necesario ingresar los valores de las propiedades que se enlistan en la Tabla 4.7; los datos de cada componente fueron tomados del reporte presentado por Wooley y Putsche (1996).

Tabla 4.6- Lista de componentes que intervienen en el pretratamiento

Componente	Fórmula	Disponible en la base de datos de Aspen	No Disponible en la base de datos de Aspen
Celulosa	$(C_6H_{10}O_5)_n$		X
Hemicelulosa	$(C_5H_8O_4)_n$		X
Lignina	$(C_{7.3}H_{13.9}O_{1.3})_n$		X
Otros	$(CH_{1.48}O_{0.19}S_{0.0013})_n$		X
Glucosa	$C_6H_{12}O_6$		X
Xilosa	$C_5H_{10}O_5$		X
Agua	H_2O	X	
Furfural	$C_5H_4O_2$	X	
Ácido acético	$C_2H_4O_2$	X	
Ácido sulfúrico	H_2SO_4	X	
Amoniac	NH_3	X	

Tabla 4.7- Lista de propiedades ingresadas en Aspen para los componentes no disponibles en la base de datos

Propiedades de Líquidos	Propiedades de Sólidos
Peso molecular (MW)	Peso molecular (MW)
Temperatura crítica (TC)	Calor de formación de sólido (DHSFRM)
Presión crítica (PC)	Capacidad calorífica de sólido (CPSP01)
Volumen crítico (VC)	Volumen molar de sólido (VSPOLY)
Calor de formación de gas ideal (DHFORM)	
Presión de vapor (PLXANT)	
Capacidad calorífica para gas ideal (CPIG)	
Calor de vaporización (DHVLWT)	
Factor acéntrico (OMEGA)	

Las condiciones de operación en que se basaron las simulaciones se reportan en la Tabla 4.2. Además, la fracción de vapor se fijó como uno para el caso SE y como cero para los demás casos. En los pretratamientos donde existen reacciones se definieron las ecuaciones de la Tabla 4.8, usando los datos de conversión de la Tabla 4.2, dentro del módulo para reactor estequiométrico disponible en Aspen.

Tabla 4.8- Sistema de reacción en el pretratamiento

Reacciones en la etapa de pretratamiento
Hemicelulosa + Agua \rightarrow Xilosa
Hemicelulosa \rightarrow Furfural + 2 Agua
2Hemicelulosa + 2 Agua \rightarrow 5 Ácido acético
Celulosa + Agua \rightarrow Glucosa

La implementación de los diagramas de flujo se hizo en dos etapas, la primera fue sin el uso de técnicas de reciclo, y en la segunda etapa se implementó el reciclo directo dentro de las simulaciones, usando el método de Broyden dentro de Aspen plus como técnica de convergencia. La implementación del reciclo fue posible en cuatro de los casos.

4.5 Resultados para el consumo de energía

4.5.1 Costos por consumo de energía sin la implementación de reciclo

La Figura 4.1 muestra los diferentes costos por consumo de energía cuando las simulaciones fueron implementadas sin el uso de reciclo directo. Para ésta y las sucesivas comparaciones se usaron los siguientes costos de servicios: calor

\$6/MMBtu, enfriamiento \$4/MMBtu y potencia 0.07KW/hr. Después de comparar estos resultados la alternativa OS fue descartada, porque requiere el mayor consumo de energía para tratar los LCM. Además, el costo por el proceso de recuperación del solvente no fue considerado en esta estimación, lo que reitera la desventaja de este método desde el punto de vista del consumo de energía.

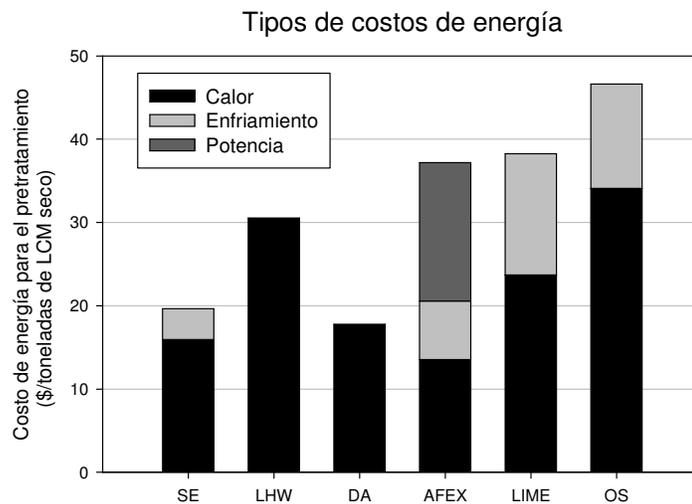


Figura 4.1-Estimación de los costos de energía para los diferentes pretratamientos

4.5.2 Costos para el consumo de energía con implementación de reciclaje

Para la implementación del reciclaje se plantearon 3 escenarios, como se muestra en la Figura 4.2. Los métodos LHW, SE y DA pueden implementarse con los escenarios 1 y 2, mientras que el reciclaje para el método AFEX se implementa con el escenario 2. El método LIME puede implementarse con el tercer escenario; sin embargo, este caso no representa una opción para reciclaje directo, ya que se requiere un paso intermedio para la recuperación de hidróxido de calcio. La

recuperación de hidróxido de calcio representa una contribución adicional al costo del pretratamiento, por lo cual se descartó este método para su análisis posterior.

El uso del primer o segundo escenarios para los métodos LHW, DA y SE dependerá de la manera de implementar la etapa de conversión, lo cual se analizará con mayor detalle en el siguiente capítulo. Hasta este punto, la principal diferencia entre ambos escenarios es que existe una etapa de separación sólido-líquido en el primer caso; en cambio, esta operación no se requiere en el segundo escenario. Por otro lado, en estos métodos existe la generación de componentes que pueden inhibir la producción de etanol en etapas posteriores. En este trabajo se tomaron dos compuestos inhibidores representativos, el ácido acético y el furfural. Se obtuvieron las composiciones de ambos compuestos en la corriente de salida de los tres pretratamientos para evaluar su potencial impacto de inhibición en cada método. Como punto de comparación se tomaron los valores de composiciones límite para furfural (3.75 g/l) y ácido acético (6 g/l) reportados por Larsson y col. (1999), donde valores de composición inferiores no representan un problema importante de inhibición.

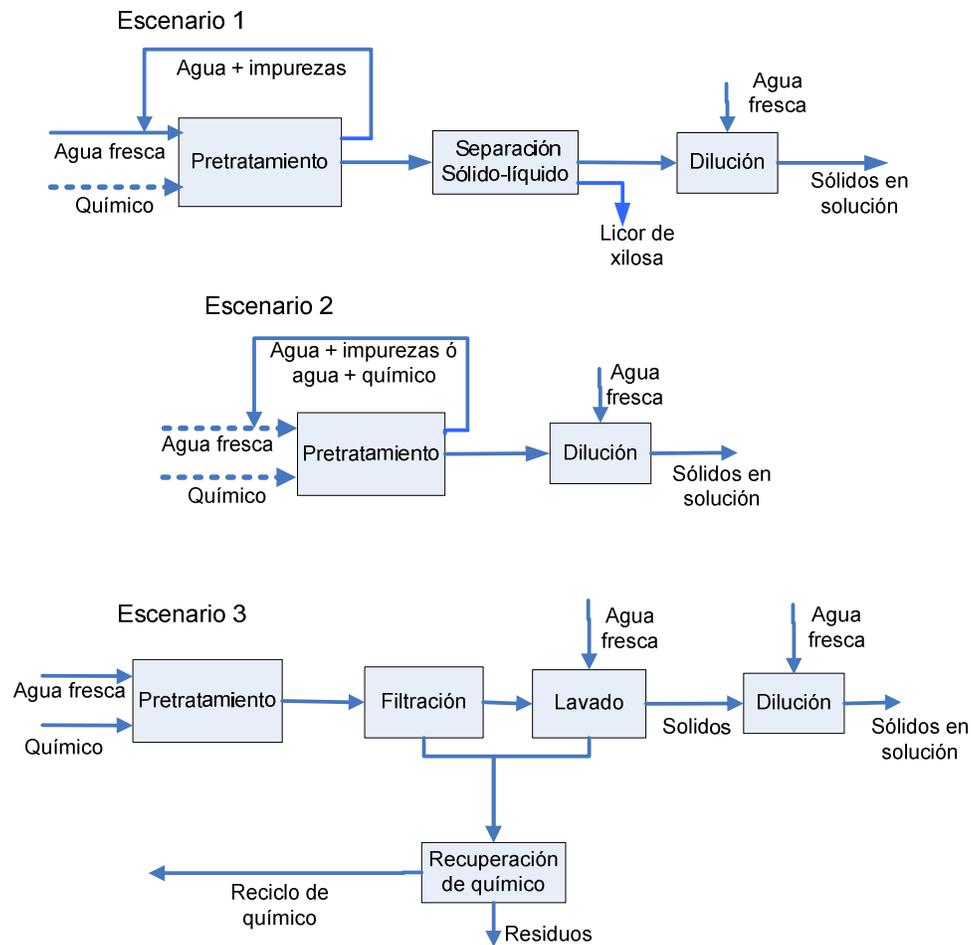


Figure 4.2- Escenarios para la implementación del reciclo directo

El costo por consumo de energía como función de la fracción de masa de la corriente de salida, que se envía al reciclo, se reporta para los métodos SE, LHW y DA en la Figura 4.3. Estos resultados se obtuvieron suponiendo que la materia prima entra al proceso con un porcentaje de humedad igual a 40 wt%. El valor 0.2 de fracción de masa para el reciclo genera el menor costo para los métodos LHW y DA, mientras que para el caso de SE el costo mínimo se obtiene con un valor de fracción de masa igual a 0.5. En el caso del método DA se consideró que la recuperación del ácido sulfúrico resultaría no factible económicamente debido a que se manejan cantidades muy pequeñas dentro del pretratamiento. Para este

caso se incluyó únicamente el costo por el consumo de ácido en los resultados finales.

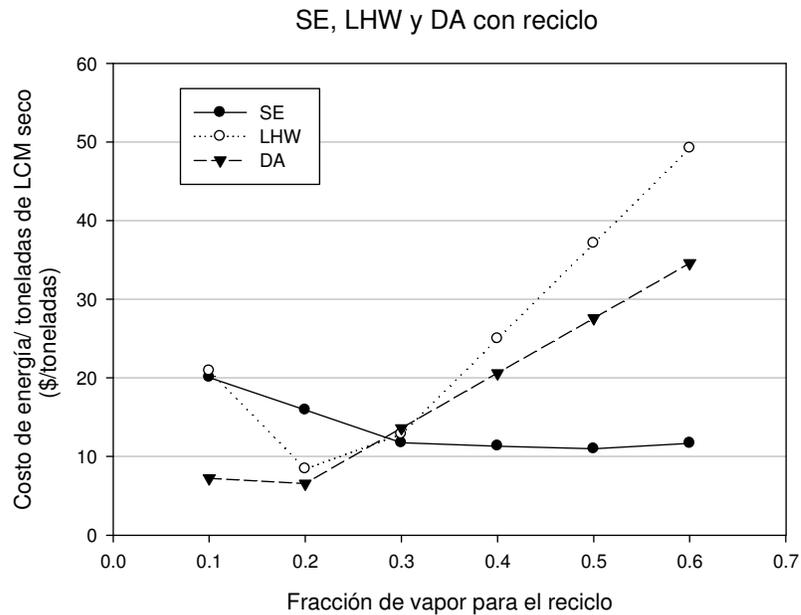


Figura 4.3- Consumo de energía como función de la fracción de vapor que se envía al reciclo

Se estimaron las composiciones de furfural y ácido acético en las corrientes de salida para los escenarios 1 y 2; la Tabla 4.9 muestra los valores en g/l para cada componente. Estos resultados corresponden a las condiciones de mínimo consumo de energía, considerando una concentración de sólidos igual a 10 wt% antes de la etapa de conversión. Cuando se usa el escenario 1, se consideró que 70% del licor se envía a la fermentación de xilosa y 30% permanece con los sólidos. Al comparar los resultados con los valores límite definidos para cada compuesto, se observa que el método SE tiene una alta probabilidad de generar inhibición en la etapa de fermentación de xilosa cuando se usa el primer

escenario. Los métodos LHW y DA no presentan un elevado potencial de inhibición en ninguno de los dos escenarios.

Tabla 4.9- Concentraciones de furfural y ácido acético para los escenarios 1 y 2

g/l	SE		LWH		DA	
	S-1	S-2	S-1	S-2	S-1	S-2
Concentración de furfural en el licor de xilosa	5.97		1.32		2.18	
Concentración de furfural en sólidos en dilución	0.24	0.81	0.26	0.86	0.28	0.93
Concentración de ácido acético en el licor de xilosa	3.88		0.85		1.42	
Concentración de ácido acético en sólidos en dilución	0.16	0.53	0.17	0.56	0.18	0.61

El método AFEX se caracteriza por no generar productos a partir de la materia prima; por lo tanto, el vapor a la salida de este pretratamiento contiene únicamente amoníaco y agua. La integración de este método involucra el reciclo de esta mezcla. Durante las simulaciones se observó que el incremento en la fracción de vapor reduce el costo por el consumo de amoníaco. Sin embargo, el costo por el consumo de energía se incrementa, por lo cual se buscó el mínimo costo total (costo de amoníaco + costo de energía) como una función de la fracción de vapor a la salida del pretratamiento. La Figura 4.4 muestra la suma de los costos por consumo de energía y por alimentación fresca de amoníaco. El

costo del amoniaco es variable; en esta estimación se usa un valor de \$385.81/tonelada (ICIS, 2011), que fue el menor costo reportado en el año 2011. El incremento de la fracción de vapor se detuvo en 0.85 debido a que para valores mayores se produce una temperatura en el flash mayor a la de operación del método (90°C). De acuerdo con la Figura 4.4, el costo del pretratamiento AFEX es dependiente principalmente del costo por consumo de amoniaco, y el menor costo se obtiene para el máximo valor de la fracción de vapor que se envía al reciclo.

La Tabla 4.10 resume a las condiciones a la salida de cada pretratamiento usando reciclo directo.

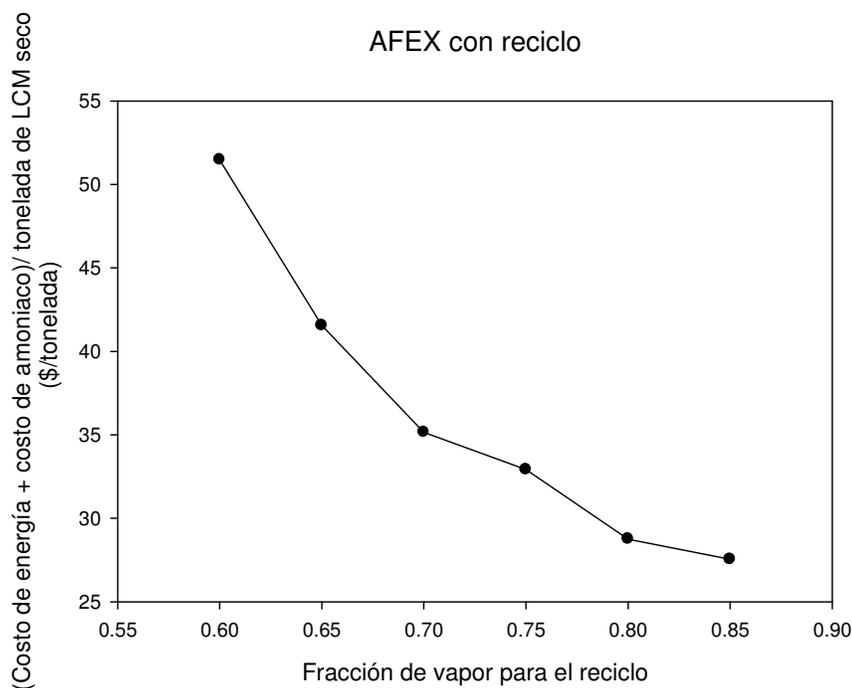


Figura 4.4- Costo para el método AFEX como función de la fracción de vapor que se envía al reciclo

Tabla 4.10- Condiciones para las opciones de pretratamiento con implementación de reciclado directo

Pretratamiento	Fracción de vapor	T [°C]	P [atm]	Fracción de sólidos
SE	0.5	104.15	1	0.45
LHW	0.2	100.85	1	0.14
DA	0.2	101.65	1	0.20
AFEX	0.85	86.75	1	0.80
40 wt% de humedad				

La Figura 4.5 presenta los costos para los cuatro métodos usando el reciclado directo. En los casos DA y AFEX se incluyó el costo por consumo de agente químico. Para DA el costo de ácido sulfúrico que se usó fue \$25/tonelada corta y para el método AFEX el costo de amoníaco que se consideró fue \$385.81/tonelada (ICIS, 2011). En estos resultados se observa que el mejor comportamiento corresponde al método DA.

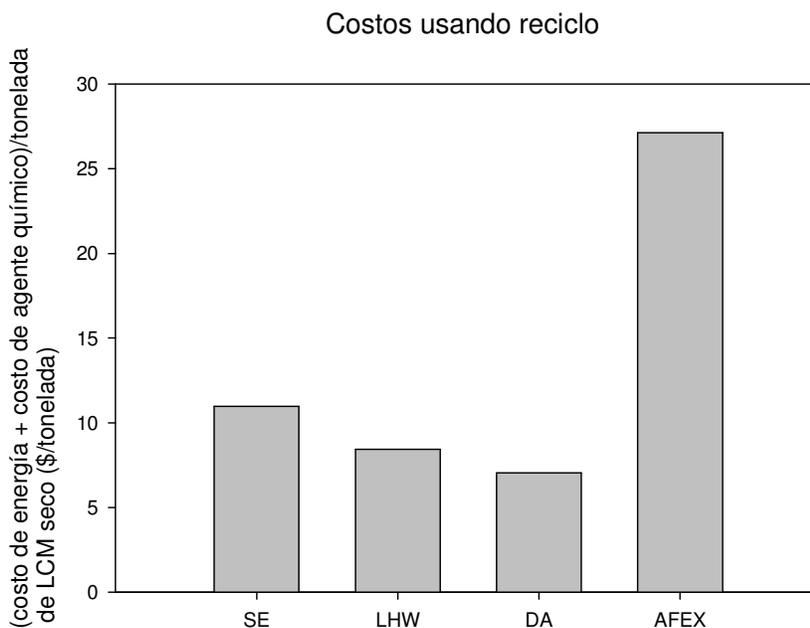


Figura 4.5- Costos para los pretratamientos usando reciclado directo

4.5.3 Resultados finales para la comparación de métodos de pretratamiento

La Tabla 4.11 presenta la estimación del costo por galón de etanol y la cantidad de galones producidos por dólar invertido. Estos resultados se obtuvieron por medio de la relación entre el costo estimado de producción por tonelada de material seco y los *targets* estimados para la cantidad de etanol obtenido por tonelada de material seco. El costo unitario representa la cantidad de dólares invertidos en el pretratamiento por cada galón de etanol producido, y el índice de costo es la relación inversa al costo unitario, que representa la cantidad de galones producidos por cada dólar invertido en la etapa de pretratamiento. De acuerdo con estos resultados los métodos que presentan el mejor potencial son LHW y DA. Adicionalmente, esta tabla presenta las toneladas de agua fresca requeridas por tonelada de material seco para los dos escenarios posibles para estos métodos. El mejor resultado en cuanto al consumo de agua es para el método DA con el segundo escenario.

Tabla 4.11- Costo unitario, índice de costo y toneladas de agua usadas por tonelada de etanol

	Costo unitario (\$/galón bio-etanol)	Índice de costo (galones / \$)	Toneladas de agua/toneladas de material seco
SE	0.1807	5.5316	6.98 (S-1) 6.30 (S-2)
LHW	0.0893	11.1883	8.94 (S-1) 5.85 (S-2)
DA	0.0719	13.9082	7.15 (S-1) 5.27 (S-2)
AFEX	0.2757	3.6268	8.80 (S-2)
S-1:escenario 1, usando separación sólido-líquido ; S-2: escenario 2, sin el uso de separación sólido-líquido			

4.6 Conclusiones

Por medio de la aplicación del enfoque jerárquico se encontraron cuatro métodos de pretratamiento que presentan potencial en la producción de bio-etanol. Se demostró que el uso de la técnica de integración, reciclado directo, genera favorables resultados para el manejo eficiente de los recursos del proceso. El método DA reportó el mejor comportamiento tanto desde el punto de vista económico como desde el punto de vista de consumo de agua. El método AFEX reporta el mejor comportamiento desde el punto de vista de rendimiento en la producción de etanol. Aunque los métodos SE y LHW no mostraron ventajas en ninguno de los aspectos considerados, su comportamiento no se encuentra muy alejando del método DA, y considerando la simpleza de su implementación es justificable incluirlos en un análisis posterior. El problema de inhibición por dos compuestos representativos, ácido acético y furfural, se consideró en este análisis. Se encontró que para el método SE seguido de una separación sólido-líquido antes de la conversión existe elevado potencial de inhibición en la producción de etanol.

***EVALUACIÓN DE ALTERNATIVAS DE
CONVERSIÓN PARA LA PRODUCCIÓN DE BIO-
ETANOL***

CAPITULO V. EVALUACIÓN DE ALTERNATIVAS DE CONVERSIÓN PARA LA PRODUCCIÓN DE BIO-ETANOL

Dentro de la plataforma bioquímica existen diferentes formas de implementar la conversión de azúcares a bio-etanol. Estas alternativas involucran los procesos de hidrólisis ácida, hidrólisis enzimática, fermentación y co-fermentación. En este trabajo se identificaron seis posibles formas de llevar a cabo la conversión de este alcohol. Estas alternativas de configuración se combinaron con las cuatro opciones de pretratamiento que fueron seleccionados en el análisis anterior. La información y resultados que se reportan en este capítulo fueron presentados por Conde-Mejía y col. (2013)

5.1 Descripción de las formas de configuración

La Figura 5.1 muestra las dos alternativas basadas en hidrólisis ácida que se consideran en este trabajo, las cuales se denominan hidrólisis ácida y fermentación (AHF) e hidrólisis ácida y co-fermentación (AHCF). En ambos casos se requiere de una separación sólido-líquido después de la etapa de pretratamiento. La división de la mezcla es necesaria debido a que la hidrólisis ácida se caracteriza por requerir niveles de temperatura altos, a los cuales la degradación de xilosa presente en la fase líquida ocurre en un porcentaje elevado (Xiang y col., 2003). Cuando la corriente de sólidos es hidrolizada y el licor de hexosas es fermentado por separado del licor de pentosas se presenta la configuración AHF; en cambio, si ambos licores se mezclan para su co-fermentación se tiene la forma AHCF.

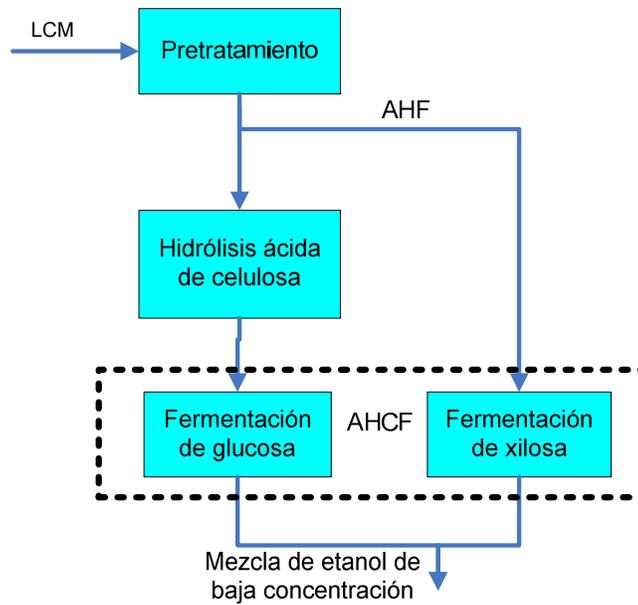


Figura 5.1- Configuraciones basadas en hidrólisis ácida

Cuatro configuraciones están basadas en hidrólisis enzimática. Para dos de estas se requiere la etapa de separación sólido-líquido (Figura 5.2a), mientras que en los otros dos casos la corriente de salida del pre-tratamiento se mantiene completa (Figura 5.2b). En el primer caso, usando separación sólido-líquido, la hidrólisis de celulosa es seguida por la fermentación de glucosa, y el licor de pentosas proveniente del pre-tratamiento es fermentado por separado (SHF). En el segundo caso, los procesos de hidrólisis de celulosa y fermentación de glucosa se implementan en forma simultánea, y la fermentación de pentosas se realiza en una unidad separada (SSF). En el primer caso sin separación sólido-líquido, la corriente completa del pre-tratamiento se envía a la hidrólisis enzimática, y el producto de la hidrólisis se envía a una unidad de co-fermentación (SHCF). Finalmente, la configuración SSCF consiste en la integración de las etapas de hidrólisis y co-fermentación de la corriente total en una sola unidad.

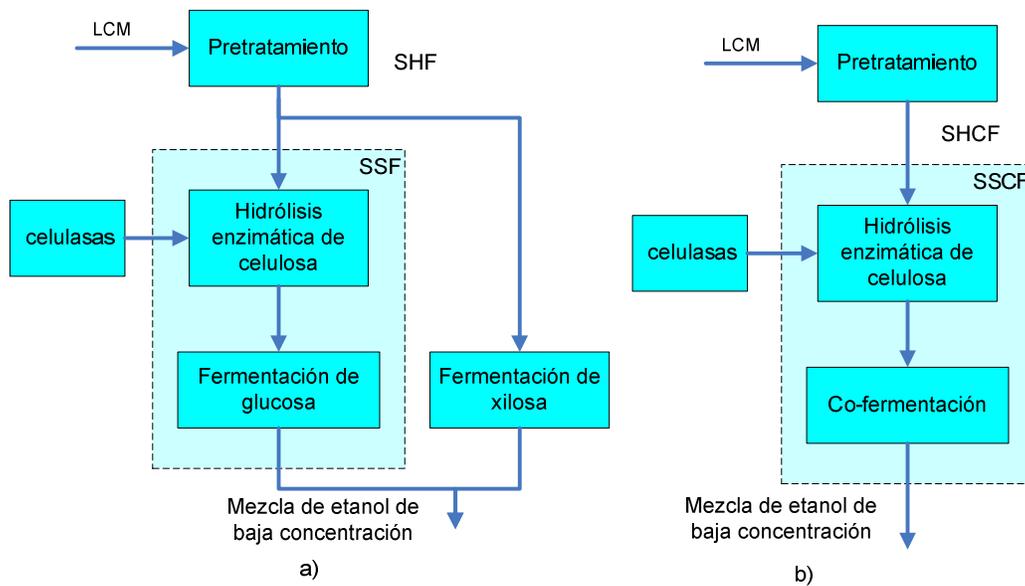


Figura 5.2- Configuraciones basadas en hidrólisis enzimática

5.2 Evaluación de las combinaciones entre las alternativas de pretratamiento y las alternativas de configuración para la conversión

El procedimiento de evaluación consistió de los siguientes pasos.

1. Se analizaron las características de las opciones de pretratamiento y las formas de configuración para determinar las mejores posibles combinaciones.
2. Se implementó la simulación de las combinaciones y se compararon varios parámetros. Esto permitió reducir el número de alternativas. Los diagramas de flujo implementados en Aspen plus se muestran en el apéndice.
3. Se complementaron las combinaciones seleccionadas con una etapa de separación basada en destilación convencional.

4. Para los casos basados en hidrólisis enzimática que fueron seleccionados se analizaron los costos fijos, tomando como referencia el tamaño de los tanques de hidrólisis y fermentación.
5. Finalmente, se estimó un valor límite para la contribución del consumo de enzimas al costo por galón de etanol.

5.3 Combinaciones potenciales entre pretratamientos y configuraciones de conversión

La integración entre las alternativas de pretratamiento y las opciones de conversión se esquematiza en la Figura 5.3. Inicialmente, se tienen cuatro opciones de pretratamiento y seis posibles formas de implementar la conversión, resultando en un número de 24 combinaciones. Sin embargo, se descartaron ocho combinaciones por las siguientes razones. Para el caso SE no se recomienda implementar una separación sólido-líquido antes de la conversión debido al problema de inhibición, y en el caso del método AFEX no existe un licor de xilosa a la salida. Ambos métodos de pretratamientos pueden combinarse con las opciones SHCF y SSCF, quedando descartadas las alternativas AHF, AHCF, SHF y SSF. Los pre-tratamientos DA y LHW en principio pueden combinarse con cualquier configuración. Por lo tanto, se definieron 16 posibles combinaciones entre las opciones de pretratamiento y las configuraciones de conversión, las cuales se muestran en la Figura 5.4.

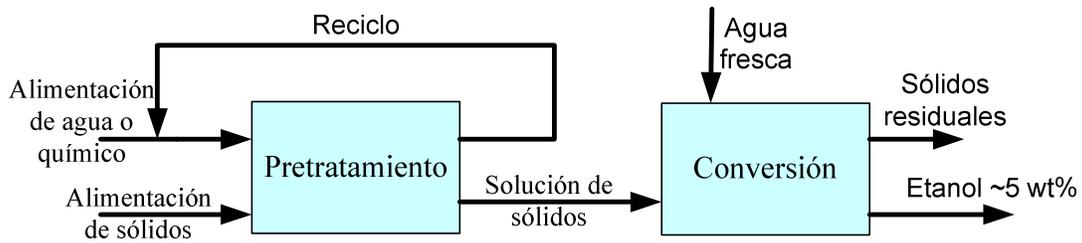


Figura 5.3- Integración de las etapas de pretratamiento y conversión

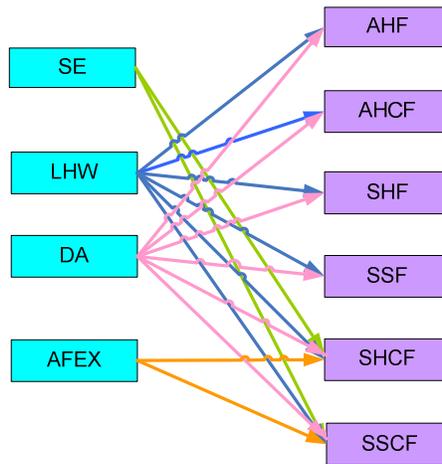


Figure 5.4- Combinaciones entre opciones de pretratamiento y configuraciones de conversión

5.4 Simulación de las combinaciones

Los 16 diagramas de flujo de las combinaciones se implementaron en el simulador Aspen plus, bajo un enfoque conceptual de diseño. Todas las simulaciones se basaron en una alimentación de 42 toneladas por hora. La Tabla 5.1 muestra la lista de componentes que intervienen en la etapa de pretratamiento y de conversión.

Tabla 5.1- Lista de componentes

Componente	Fórmula	Disponible en la base de datos de Aspen	No disponible en la base de datos de aspen
Celulosa	$C_6H_{10}O_5$		X
Hemicelulosa	$C_5H_8O_4$		X
Lignina	$C_{7.3}H_{13.9}O_{1.3}$		X
Otros	$CH_{1.48}O_{0.19}S_{0.0013}$		X
Glucosa	$C_6H_{12}O_6$		X
Xilosa	$C_5H_{10}O_5$		X
Z. mobilis	$CH_{1.8}O_{0.5}N_{0.2}$		X
S. cerevisiae	$CH_{1.64}N_{0.23}O_{0.39}S_{0.0035}$		X
Enzima	$CH_{1.57}N_{0.29}O_{0.31}S_{0.007}$		X
Agua	H_2O	X	
Furfural	$C_5H_4O_2$	X	
Ácido acético	$C_2H_4O_2$	X	
Glicerol	$C_3H_8O_3$	X	
Ácido succínico	$C_4H_6O_4$	X	
Etanol	C_2H_6O	X	
Dioxide de carbono	CO_2	X	
Oxigeno	O_2	X	
Ácido láctico	$C_3H_6O_3$	X	
Urea	CH_4N_2O	X	
Ácido sulfúrico	H_2SO_4	X	
Amoniaco	NH_3	X	

La Tabla 5.2 muestra las reacciones consideradas en cada proceso. Todos los sistemas de reacción fueron simulados usando el módulo de reactor estequiométrico disponible en Aspen.

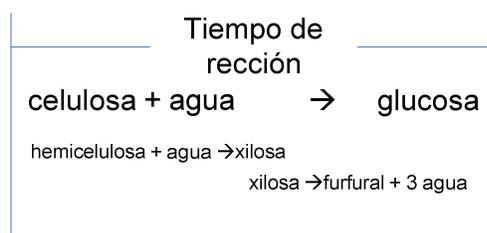
Tabla 5.2- Sistema de reacción en cada proceso

Proceso	Reacciones
Pretratamiento	$\text{Hemicelulosa} + \text{Agua} \rightarrow \text{Xilosa}$ $\text{Hemicelulosa} \rightarrow \text{Furfural} + 2\text{Agua}$ $2\text{Hemicelulosa} + 2\text{Agua} \rightarrow 5 \text{Ácido acético}$ $\text{Celulosa} + \text{Agua} \rightarrow \text{Glucosa}$
Hidrólisis ácida	$\text{Hemicelulosa} + \text{Agua} \rightarrow \text{Xilose}$ $\text{Hemicellulosa} \rightarrow \text{furfural} + 2\text{Agua}$ $2\text{Hemicelulosa} + 2\text{Agua} \rightarrow 5 \text{Ácido acético}$ $\text{Celulosa} + \text{Agua} \rightarrow \text{Glucosa}$ $\text{Xilosa} \rightarrow \text{Furfural} + 3 \text{Agua}$
Hidrólisis enzimática	$\text{Hemicelulosa} + \text{Agua} \rightarrow \text{Xilosa}$ $2\text{Hemicelulosa} + 2\text{Agua} \rightarrow 5 \text{Ácido acético}$ $\text{Celulosa} + \text{Agua} \rightarrow \text{Glucosa}$
Fermentación de glucosa	$\text{Glucosa} \rightarrow 2\text{Etanol} + 2 \text{Dióxido de carbono}$ $\text{Glucosa} + 2\text{Agua} \rightarrow 2\text{glicerol} + \text{Oxígeno}$ $\text{Glucosa} + 2\text{Dióxido de carbono} \rightarrow 2\text{Ácido Succínico} + \text{Oxígeno}$ $\text{Glucosa} \rightarrow 3\text{Ácido acético}$ $\text{Glucosa} + 1.2 \text{Amoniac} \rightarrow 6\text{S.cerevisiae} + 2.4\text{Agua} + 0.3\text{Oxígeno}$
Co-fermentación	$\text{Glucosa} \rightarrow 2\text{Etanol} + 2 \text{Dióxido de carbono}$ $\text{Glucosa} + 2\text{Agua} \rightarrow 2\text{Glicerol} + \text{Oxígeno}$ $\text{Glucosa} + 2 \text{Dióxido de carbono} \rightarrow 2 \text{Ácido succínico} + \text{oxígeno}$ $\text{Glucosa} \rightarrow 3\text{Ácido acético}$ $\text{Glucosa} + 1.2 \text{Amoniac} \rightarrow 6 \text{Z. mobilis} + 2.4\text{Agua} + 0.3\text{oxígeno}$ $3\text{xilosa} \rightarrow 5\text{Etanol} + 5 \text{Dióxido de carbono}$ $3\text{xilosa} + 5\text{Agua} \rightarrow 5\text{Glicerol} + 2.5\text{Oxígeno}$ $3\text{xylose} + 5 \text{Dióxido de carbono} \rightarrow 5 \text{Ácido succínico} + 2.5\text{Oxígeno}$ $2\text{xilosa} \rightarrow 5 \text{Ácido acético}$ $\text{glucosa} + \text{amoniaco} \rightarrow 5 \text{Z. mobilis} + 2.4\text{agua} + 0.3\text{oxígeno}$

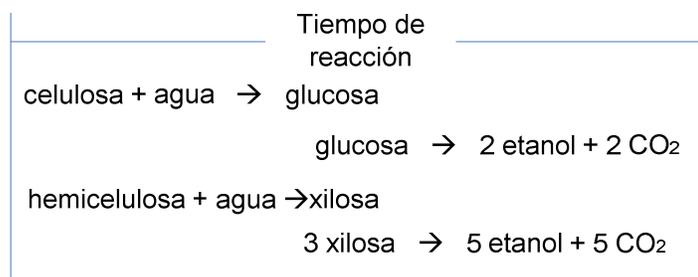
En seguida se enlistan las principales suposiciones que se hicieron para los sistemas de reacción.

- 1) Los azúcares producidos en la hidrólisis son sólo monómeros, glucosa y xilosa.

- 2) Los diferentes azúcares de 5 carbonos son integrados en una sola fracción como xilosa.
- 3) La fracción de lignina no se solubiliza en ningún proceso de conversión.
- 4) Se supuso el uso de un tipo de microorganismo que es capaz de fermentar sólo la glucosa (*S. cerevisiae*), y de un segundo tipo de microorganismo que es capaz de fermentar xilosa y glucosa (*Z. mobilis*). Cuando el segundo microorganismo es usado en presencia de altas composiciones de glucosa (co-fermentación), la conversión de xilosa es baja (75.60%), y cuando la composición de glucosa presente es baja (fermentación de xilosa) la conversión de xilosa es alta (85.00%).
- 5) Las reacciones definidas en el proceso de fermentación de xilosa y en el proceso de co-fermentación son las mismas.
- 6) En el caso de la hidrólisis ácida, se supuso que la hidrólisis de la celulosa es más lenta que la hidrólisis de hemicelulosa. Además, se supuso que la degradación de xilosa a furfural ocurre en serie con su hidrólisis.



- 7) En los casos de SSF y SSCF, las reacciones de sacarificación se supusieron en serie con las reacciones de fermentación. Por lo tanto, la glucosa y xilosa generadas en la hidrólisis enzimática están disponibles para la producción de etanol.



La Tabla 5.3 presenta los datos de conversión en los que se basaron las simulaciones, los cuales se resumen como porcentaje de reactivo transformando a un producto.

Tabla 5.3- Datos de conversión para cada proceso

Reactivo	PRETRATAMIENTO				HIDRÓLISIS				
	SE	LHW	DA	OS	AH	EH _{SE}	EH _{LHW}	EH _{DA}	EH _{AFEX}
Celulosa									
Producto	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)
Glucosa	4.00	5.62	6.26	1.01	76.50	90.00	90.00	91.12	96.01
Reactivo hemicelulosa									
Productos									
Xilosa	26.00	42.31	62.30	45.39	17.8	30.30	30.30	16.44	67.14
Furfural	2.97	2.97	2.97	2.97	71.5				
A. acético	1.25	1.25	1.25	1.25	10.6	10.60	10.60	10.60	10.60
Reactivo xilosa									
Producto									
Furfural					80.00				
Reactivo	FERMENTACION			Reactivo	FERMENTACION				
Glucosa	GF	XF	CF	xilosa	XF	CF			
Productos	(%)	(%)	(%)	Productos	(%)	(%)			
Etanol	94.00	92.00	92.00	Etanol	85.00	75.60			
Glicerol	2.67	0.20	0.20	Glicerol	2.90	2.90			
A. succínico	0.29	0.80	0.80	A. succínico	0.90	0.90			
A. acético	1.19	2.20	2.20	A. acético	2.40	2.40			
A. láctico		1.30	1.30	A. láctico	1.40	1.40			
<i>S. cerevisiae</i>	1.37			<i>Z. mobilis</i>	2.90	2.90			
<i>Z. mobilis</i>		2.70	2.70						

*Datos tomados de varias fuentes (Brethauer y Wyman, 2010; Dias y col., 2009a; Dimian y Bildea, 2008; Kazi y col., 2010; Wyman y col., 2005a; Xiang y col., 2003)

En la Tabla 5.4 se muestran las condiciones que fueron fijadas dentro de cada proceso. En todos los casos donde se requirió el uso de enzimas, la alimentación utilizada fue el equivalente en masa a 15 FPU/g de celulosa (*filter paper units*). La transformación de FPU a unidades de masa fue realiza usando el método reportado por Douglas y col. (2009).

Tabla 5.4- Condiciones de operación

Unidad de proceso	Condiciones de operación		
	T (°C)	P (atm)	V _f
AHR	220		0
EHR	45	1	
XFR	37	1	
GFR	35	1	
CFR	34	1	
SSFR	35	1	
SSCFR	34	1	

5.4.1 Estimación de la fracción de sólidos como función de la composición de componentes inhibidores

Los componentes furfural y ácido acético son los compuestos inhibidores más representativos que pueden ocasionar bajos rendimientos de etanol. La producción de furfural puede presentarse principalmente en los procesos de pretratamiento e hidrólisis, mientras que el ácido acético puede generarse en los procesos de pretratamiento, hidrólisis y fermentación. El problema de inhibición de estos componentes ha sido analizado en varios reportes experimentales (Aguilar y col., 2002; Klinke y col., 2004; Larsson y col., 1999; Thomsen y col., 2009; Xiang y

col., 2003); sin embargo, es difícil predecir con precisión el nivel de producción de estos componentes en las distintas etapas del proceso. Pueden mencionarse algunas de las conclusiones de estos autores. En el caso del furfural, éste se deriva principalmente de la degradación de xilosa, la cual se presenta en bajos porcentajes durante el pretratamiento y en porcentajes considerables en la etapa de hidrólisis, cuando ésta es del tipo ácida. Durante las etapas de pretratamiento e hidrólisis, la principal cantidad de ácido acético que se produce es debido a la liberación de grupos acetilo presentes en la fracción de hemicelulosa. Por otro lado, durante la fermentación existe producción de ácido acético debido a la degradación tanto de xilosa como de glucosa.

Para fines de la simulación, la producción de furfural fue incluida en las etapas de pretratamiento e hidrólisis ácida, y no se consideró la producción de furfural en el proceso de hidrólisis enzimática. Igualmente, la degradación de furfural a otros productos no fue incluida en ninguno de los procesos. En el caso de la producción de ácido acético se hicieron las siguientes suposiciones. Se definió un porcentaje de acetato contenido en el material inicial igual a 3.2 wt%, que es un valor característico para materiales como el rastrojo de maíz y el bagazo de caña (Aguilar y col., 2002; Klinke y col., 2004; Thomsen y col., 2009; Wyman y col., 2005a). Este porcentaje se consideró como parte de la fracción de hemicelulosa inicial, la cual fue definida anteriormente como 27 wt%. Por lo tanto, el contenido equivalente de acetato en hemicelulosa fue estimado como $(3.2/27)100\% = 11.85 \text{ wt\%}$. Se supuso que esta fracción completa de hemicelulosa se convirtió a ácido acético en las etapas de pretratamiento e

hidrólisis enzimática, del cual 1.25wt% fue convertido en el pretratamiento y 10.6 wt% en la etapa de hidrólisis enzimática. Durante el proceso de hidrólisis ácida no se incluyó la producción de ácido acético. Para los procesos de fermentación y co-fermentación, la generación de ácido acético fue estimada de acuerdo con los porcentajes de rendimiento reportados en la Tabla 5.3.

Para definir un valor de composición de sólidos a la entrada de los procesos de conversión, se realizaron varias corridas en el simulador, incrementando el porcentaje de sólidos por medio de la disminución de la cantidad de agua fresca a la entrada de la etapa de conversión. En las configuraciones AHF, AHCF y SHF, la corriente de salida de la fermentación de xilosa fue usada para reemplazar una fracción de la entrada de agua fresca a la fermentación de glucosa. En el caso de la configuración SSF, esta corriente se mezcló con los sólidos provenientes del pretratamiento para reducir el uso de agua fresca.

Durante estas corridas se estimaron las composiciones de furfural y ácido acético, y se observó que las composiciones permanecieran por debajo de los valores límite de 3.75 g/l de furfural y 6 g/l de ácido acético. De acuerdo con estas pruebas se presentan los valores de composición de sólido y las composiciones de furfural y ácido acético en la Tabla 5.5, para las composiciones de sólidos definidas. Las composiciones de furfural y ácido acético están estimadas a la salida de cada etapa. Cuando se usó hidrólisis ácida, se presenta el resultado para furfural porque es el componente representativo, y cuando se usó hidrólisis enzimática se reporta la composición de ácido acético.

Tabla 5.5- Fracción de sólidos y composiciones para el furfural y ácido acético

Combinaciones	Sólidos wt%	Componente g/L
SE-SHCF	12.0	[ácido acético] _{EH} = 4.05 [ácido acético] _{CF} = 5.83
SE-SSCF	12.5	[ácido acético] _{SSCF} = 5.85
LWH-AHF	9.5	[furfural] _F = 3.44
LWH-AHCF	10.5	[furfural] _{CF} = 3.70
LWH-SHF	20.0	[ácido acético] _{EH} = 5.66 [ácido acético] _F = 4.04
LWH-SHCF	12.5	[ácido acético] _{EH} = 3.87 [ácido acético] _{CF} = 5.81
LWH-SSF	14.5	[ácido acético] _{SSF} = 5.63
LWH-SSCF	13.0	[ácido acético] _{SSCF} = 5.84
DA-AHF	10.0	[furfural] _F = 3.70
DA-AHCF	10.0	[furfural] _{CF} = 3.70
DA-SHF	20.0	[ácido acético] _{EH} = 3.99 [ácido acético] _F = 4.32
DA-SHCF	14.0	[ácido acético] _{EH} = 3.15 [ácido acético] _{CF} = 5.89
DA-SSF	17.0	[ácido acético] _{SSF} = 5.86
DA-SSCF	14.0	[ácido acético] _{SSCF} = 5.85
AFEX-SHCF	11.5	[ácido acético] _{EH} = 4.27 [ácido acético] _{CF} = 5.97
AFEX-SSCF	13.0	[ácido acético] _{SSCF} = 5.83

***EH**: hidrólisis enzimática, **CF**: co-fermentación, **F**: fermentación de glucosa, **SSF**: sacarificación y fermentación simultáneas, **SSCF**: sacarificación y co-fermentación simultáneas.

5.4.2 Implementación de la etapa de separación

Algunas combinaciones se complementaron con una etapa de separación. Esta etapa consiste en un sistema de destilación compuesto por una columna *stripping*, una columna de rectificación y un absorbedor, como se muestra en la Figura 5.5. Este sistema de separación es similar al reportado por Wooley y col.

(1999). El *stripping* se usa para pre-concentrar la mezcla etanol-agua, la cual se obtiene en la salida lateral como vapor, con una composición superior al 50 wt% de etanol. En esta columna, la salida superior está compuesta principalmente por el CO₂ remanente de la fermentación, y los fondos se componen principalmente por agua y los subproductos de la fermentación. La segunda columna consiste en un proceso de rectificación, que permite concentrar el etanol hasta composiciones cercanas a la formación del azeótropo. Esta columna usa un condensador parcial. El absorbedor se usa para recuperar el vapor de etanol arrastrado con el CO₂ y recircularlo a la alimentación.

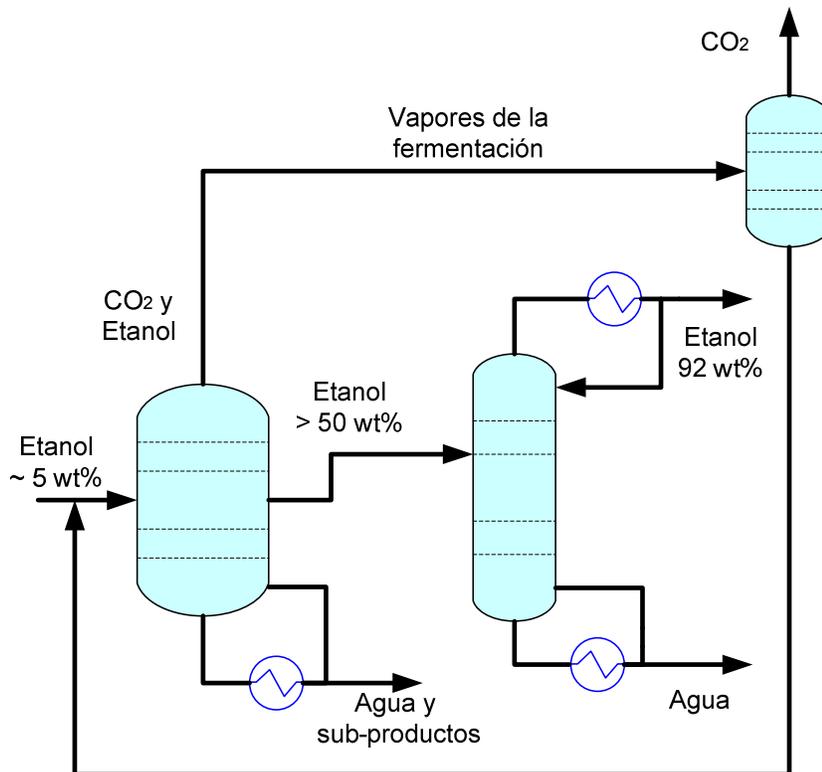


Figura 5.5- Sistema de separación

5.5 Resultados para las combinaciones

Para comparar las 16 alternativas de combinación, se consideraron varios parámetros algunos basados en la cantidad de materia prima empleada y otros en la cantidad de etanol producido. El costo por consumo de energía, los galones de bio-etanol producido y el total de agua consumida se presentan por tonelada de material seco. El costo unitario representa la relación entre el costo de energía por tonelada de material y los galones de etanol por tonelada de material. Basados en la cantidad de etanol producida se estimaron dos índices, los cuales fueron definidos por El-Halwagi (2012) como índice de uso eficiente de materia prima (*mass intensity index*, MII) e índice de uso eficiente de agua (*water intensity index*, WII), donde $MI = [(masa\ de\ materia\ prima - masa\ de\ etanol) / masa\ de\ etanol]$ y $WII = (masa\ de\ agua\ fresca / masa\ de\ etanol)$. Además, se estimó la composición final de etanol, y los resultados se presentan, junto con los anteriores parámetros, en la Tabla 5.6. Para poder comparar las 16 alternativas se hace una distinción entre las opciones basadas en hidrólisis ácida y las basadas en hidrólisis enzimática, debido a que el costo por el consumo de enzimas no ha sido considerado. Por un lado, se comparan las cuatro combinaciones basadas en hidrólisis ácida, y por otro las doce combinaciones basadas en hidrólisis enzimática. Se asignó un orden de prioridad a los parámetros de la Tabla 5.6, con la mayor importancia asignada al costo unitario, seguido por el índice MII y finalmente, el índice WII.

Las opciones DA-AHF y DA-AHCF fueron seleccionadas como las mejores alternativas basadas en hidrólisis ácida, debido a que presentaron menores

valores de costo unitario que las opciones LHW-AHF y LHW-AHCF. Además, los valores de los índices MII y WII representan un mejor comportamiento para las alternativas que usan DA como pretratamiento. Entre los casos basados en hidrólisis enzimática, se observa que las configuraciones que usan DA como método de pretratamiento presentan los valores del costo unitario más bajos. Para los casos de hidrólisis enzimática, si se comparan los valores para el índice MII las combinaciones que utilizan el método AFEX presentan el mejor aprovechamiento de materia prima; entre estas dos alternativas la opción AFEX-SSCF tiene el costo unitario más bajo. Después de esta comparación se descartaron nueve alternativas de combinación, y las siete combinaciones seleccionadas para continuar con el análisis fueron DA-AHF, DA-AHCF, DA-SHF, DA-SHCF, DA-SSF, DA-SSCF y AFEX-SSCF.

Tabla 5.6- Resultados para las 16 combinaciones entre pretratamientos y configuraciones

Combination	Basados en una tonelada de material seco			Costo unitario de energía	Basados en la masa total de etanol producido		Composición de etanol después de la fermentación
	Costo de energía (\$)	Galones de etanol	Consumo de agua (Kg)	\$/ galón	MII	WII	Wt %
SE-SHCF	13.40	78.92	4973.72	0.1697	3.25	21.13	4.02
SE-SSCF	12.42	81.49	4708.11	0.1524	3.11	19.37	4.20
LWH-AHF	53.95	66.47	9340.28	0.8118	4.04	47.12	2.41
LWH-AHCF	49.44	68.19	8586.75	0.7251	3.92	42.22	2.64
LWH-SHF	13.45	72.38	5186.55	0.1858	3.63	24.03	3.75
LWH-SHCF	13.74	81.85	4345.53	0.1679	3.10	17.80	4.68
LWH-SSF	13.71	72.66	3506.88	0.1886	3.61	16.18	4.96
LWH-SSCF	13.92	81.43	4114.25	0.1709	3.12	16.94	4.89
DA-AHF	46.07	72.45	7147.48	0.6358	3.63	33.08	3.41
DA-AHCF	46.17	72.79	7147.48	0.6343	3.61	32.92	3.43
DA-SHF	9.72	79.07	3667.27	0.1229	3.24	15.55	5.13
DA-SHCF	9.95	85.05	3284.88	0.1170	2.94	12.95	6.07
DA-SSF	9.94	77.18	2408.60	0.1287	3.34	10.46	6.97
DA-SSCF	10.09	84.80	3284.88	0.1190	2.95	12.99	6.08
AFEX-SHCF	27.48	90.87	6673.80	0.3024	2.69	24.63	3.79
AFEX-SSCF	24.54	90.33	6047.71	0.2716	2.71	22.45	4.15

5.5.1 Consumo de energía incluyendo la etapa de separación

En el sistema de separación se especificaron las siguientes condiciones. Para el *stripping*, 99.11 wt% de recuperación y una pureza de etanol superior a 50 wt%, y para la columna de rectificación 99.51 wt% de recuperación y 92.01wt% de pureza de etanol. Para estas especificaciones se muestran en la Tabla 5.7 las condiciones de operación de las columnas encontradas para cada combinación.

Tabla 5.7- Especificaciones para el sistema de separación

	Stripping con salida lateral					
	# etapas	Etapa de alimentación	P (atm)	Salida lateral	Wt% recuperación	Wt% pureza
DA-AHF	35	1	1	14	99.11	50.52
DA-AHCF	35	1	1	14	99.11	50.61
DA-SHF	22	1	1	11	99.11	52.27
DA-SHCF	22	1	1	10	99.11	55.65
DA-SSF	22	1	1	12	99.11	55.06
DA-SSCF	22	1	1	10	99.11	55.66
AFEX-SSCF	28	1	1	16	99.11	50.60
	Columna de rectificación con condensador parcial					
	# etapas	Etapa de alimentación	P (atm)	Razón de reflujo	Wt% recuperación	Wt% pureza
DA-AHF	15	11	1	2.95	99.51	92.01
DA-AHCF	15	11	1	2.80	99.51	92.01
DA-SHF	15	12	1	2.60	99.51	92.01
DA-SHCF	15	11	1	2.44	99.51	92.01
DA-SSF	15	13	1	6.89	99.51	92.01
DA-SSCF	15	11	1	2.48	99.51	92.01
AFEX-SSCF	25	17	1	9.96	99.51	92.01

La Figura 5.6 muestra el costo de energía basado en una tonelada de material para los siete diagramas de flujo que fueron complementados con el sistema de destilación; el color negro representa el costo para las etapas de pretratamiento y conversión, y el color gris el costo para la etapa de separación. Nuevamente, se hace una distinción entre las alternativas basadas en hidrólisis ácida e hidrólisis enzimática. En este caso se comparan DA-AHF y DA-AHCF, y se

observa una ligera ventaja de la alternativa DA-AHCF. Por lo tanto, esta opción se selecciona como la mejor basada en hidrólisis ácida. De las opciones basadas en hidrólisis enzimática, puede observarse que la combinación DA-SSF tiene el valor de composición de etanol más alto, pero requiere una mayor demanda de energía en la etapa de separación que opciones similares. No obstante que la configuración AFEX-SSCF tiene el mejor rendimiento después de la fermentación, esta opción presenta altos requerimientos de energía en la etapa de separación. Este resultado se debe principalmente a que una cantidad de amoníaco remanente de la etapa de pretratamiento dificulta alcanzar las especificaciones de la columna de rectificación. En las opciones basadas en hidrólisis enzimática, las combinaciones DA-SHF, DA-SHCF y DA-SSCF fueron seleccionadas para un análisis posterior.

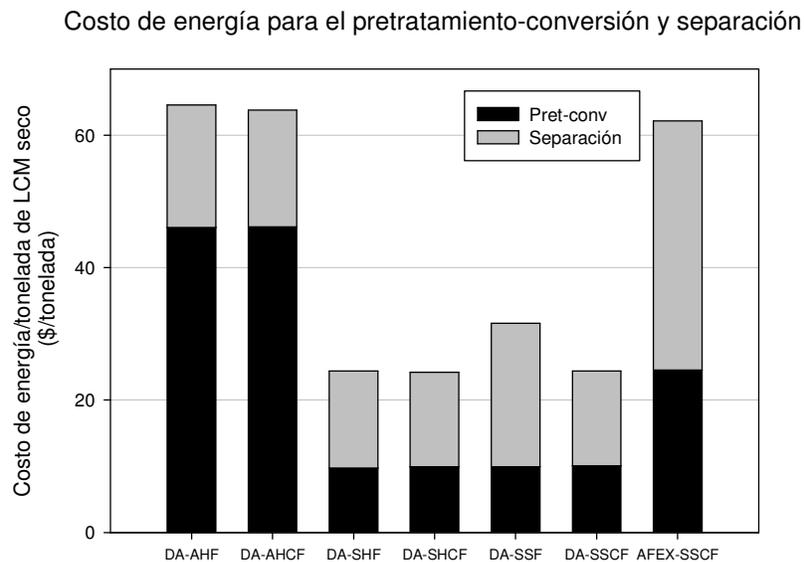


Figura 5.6- Costo de energía incluyendo una etapa de concentración de etanol

5.5.2 Estimación de costos fijos basados en el tamaño de tanques de fermentación e hidrólisis

De acuerdo con la Figura 5.6 las combinaciones DA-SHF, DA-SHCF y DA-SSCF tienen costos por consumo de energía similares. Para respaldar una elección entre estas configuraciones se realizó la comparación de los costos fijos basados en el tamaño de los tanques de reacción. La Tabla 5.8 muestra los datos de tiempo de residencia y velocidad de dilución para cada etapa de conversión en los que se basaron estas estimaciones.

Tabla 5.8- Tiempo de residencia y velocidad de dilución

Etapa de conversión	Tiempo de residencia (hr)	Velocidad de dilución (hr^{-1})	Referencia
Fermentación de xilosa, Co-fermentación	25	0.04	Lawford y col.(1998)
Fermentación de glucosa	10	0.1	Brethauer y Wyman (2010)
Hidrólisis enzimática	120	0.0083	Öhgren y col.(2007)
SSCF	168	0.0059	McMillan y col.(1999)

En la Tabla 5.9 se reportan los flujos volumétricos obtenidos de las simulaciones, el volumen de reacción estimado (V_r), y el volumen de reactor, estimado como 20% mayor al volumen de reacción. Se consideraron cuatro opciones de volúmenes de tanques para la implementación de los reactores.

Tabla 5.9- Tamaño de reactor para cada configuración

DA-SHF	Flujo (m ³ /h)	Vr (m ³)	Volume de reactor	Volúmenes de tanques (m ³)			
				3500	3000	2600	2500
EHR	121.72	14665.06	17598.07		5	1	
XFR	83.75	2093.75	2512.50			1	
GFR	199.29	1992.9	2391.48				1
DA-SHCF							
EHR	189.99	22890.36	27468.43	1	8		
CFR	178.89	4472.25	5366.70		1		1
DA-SSCF							
SSCFR	188.15	31889.83	38267.79		13		

El costo para cada tanque se estimó con base en la información reportada por Aden y col. (2002). El costo fijo anual fue estimado usando una depreciación lineal de 10 años y suponiendo 350 días de operación por año. En la Tabla 5.10 se resumen los resultados para los costos y la producción anuales. Por medio de la relación de estos datos se obtuvo el costo unitario por galón de etanol para las tres configuraciones basadas en hidrólisis enzimática. De acuerdo con estos resultados, la configuración DA-SHCF presenta el mejor comportamiento como alternativa basada en hidrólisis enzimática.

Tabla 5.10- Costos y producción anual de etanol

Combinación	Costo anual de energía (\$/año)	Costo fijo anual (\$/año)	Costo total (\$/año)	Producción anual (galones/ año)	\$/galón
DA-SHF	8600780	479944	9080724	27832699	0.3263
DA-SHCF	8539056	682395	9221452	29995775	0.3074
DA-SSCF	8610715	806960	9417675	29928179	0.3147

5.5.3 Resultados finales para la etapa de conversión

De este análisis para la etapa de conversión se obtuvieron dos combinaciones pretratamiento-conversión como mejores opciones. La primera es DA-AHCF, la cual está basada en hidrólisis ácida, y la segunda alternativa es la DA-SHCF, que se basa en hidrólisis enzimática. El método DA resultó ser la mejor alternativa como pretratamiento. La decisión final entre ambas formas de implementación depende del costo para las enzimas que se tenga disponible.

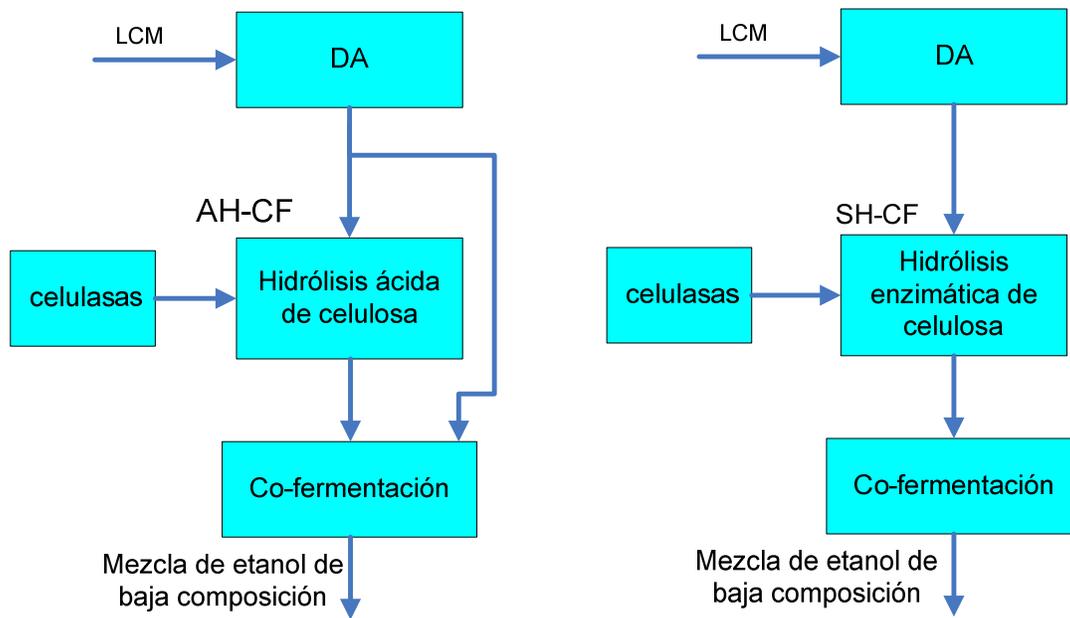


Figura 5.7- Mejores configuraciones para la producción de bio-etanol

Finalmente, de este análisis es posible estimar un valor máximo o *target* para la contribución de las enzimas por galón de etanol. Este valor se obtuvo como la diferencia entre el costo unitario para las configuraciones DA-AHCF y DA-SHCF, considerando únicamente el costo de energía. El cálculo resulta en $\$0.6343/\text{galón} - \$0.1170/\text{galón} = \$0.5173/\text{galón}$. Esto representa que para contribuciones mayores a este valor para el costo de etanol, debido al uso de enzimas, no se recomienda usar hidrólisis enzimática y se elegiría la hidrólisis ácida. Para contribuciones menores a este valor, el uso de hidrólisis enzimática resultará más económico que la implementación de hidrólisis ácida.

5.6 Conclusiones

Se desarrolló una evaluación de combinaciones entre opciones de pretratamiento y configuraciones de conversión. El análisis inició con 16 combinaciones, las cuales incluyeron cuatro opciones de pretratamiento, medio de hidrólisis ácido y enzimático, con formas de fermentación convencional o combinada. De este análisis se seleccionaron las dos mejores alternativas, una basada en hidrólisis ácida (DA-AHCF), y la otra basada en hidrólisis enzimática (DA-SHCF). En este análisis se mostró que la producción de etanol basada en hidrólisis enzimática presenta un promisorio potencial desde el punto de vista energético. Sin embargo, la decisión final entre el uso de hidrólisis ácida e hidrólisis enzimática depende principalmente del precio disponible de las enzimas; además, de las configuraciones y tipo de reactores utilizados.

En este análisis se encontró que las combinaciones basadas en el pretratamiento DA reportan el mejor comportamiento al comparar los criterios económicos y de consumo de agua. Las dos combinaciones basadas en el pretratamiento AFEX resultaron en los más altos rendimientos de producción de etanol.

El consumo de agua en la etapa de conversión es considerablemente alto, los mejores resultados indican que se requiere de aproximadamente 11 Kg de agua por Kg de etanol producido. Para el desarrollo de un proceso sustentable en la producción de etanol es necesario el reusó del agua de las corrientes de salida.

***ANÁLISIS DE SISTEMAS DE PURIFICACIÓN DE
BIOETANOL BASADOS EN EL PROCESO HÍBRIDO
DESTILACIÓN-SEPARACIÓN CON MEMBRANAS***

CAPITULO VI. ANÁLISIS DE SISTEMAS DE PURIFICACIÓN DE BIOETANOL BASADOS EN EL PROCESO HÍBRIDO DESTILACIÓN-SEPARACIÓN CON MEMBRANAS

En este capítulo se presenta una comparación entre dos formas de implementar la purificación de etanol usando un proceso híbrido destilación-separación con membranas. La separación con membranas, en general, se caracteriza por requerir bajo consumo de energía, pero sus costos de instalación son elevados. Una forma de predecir los costos de instalación es en base al área de membrana requerida para el proceso. Este análisis se basa en la comparación de áreas requeridas para la separación de etanol usando dos diferentes formas de implementación. Además, se comparan dos tipos de membranas, las basadas en zeolitas y las basadas en sílice amorfas.

6.1 Descripción de los procesos de pervaporación y permeación de vapor

La pervaporación (PV) y la permeación de vapor (VP) son los dos procesos de separación con membranas que se comparan en este trabajo. La principal diferencia entre ambas formas de implementación es el estado de agregación de la alimentación, siendo líquido para la PV y vapor para la VP. La alimentación contacta un lado de la membrana, mientras que el otro lado se encuentra a menor presión y produce un vapor de baja presión. El vapor generado se conoce como permeado (P), mientras que la corriente que queda del lado de la alimentación es el retenido (R). La Figura 6.1 esquematiza los procesos de PV y VP.

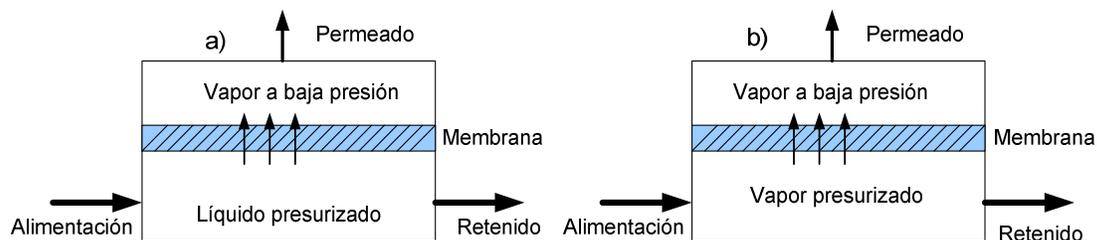


Figura 6.1- Representación de pervaporación (a) y permeación de vapor (b)

La descripción de ambos procesos puede basarse en el modelo de solución-difusión (Wijmans, 2004; Wijmans y Baker, 1993). La diferencia entre los métodos es la forma para definir la fuerza de impulso. En el caso de VP, como ambos lados de la membrana se encuentran en forma de vapor, la fuerza de impulso puede expresarse como una diferencia de presiones parciales, y el flux a través de la membrana se define por medio de la ecuación (6.1).

$$J_i = \frac{P_i}{l} * (p_{i,0} - p_{i,l}) \quad (6.1)$$

Donde:

J_i : Flux a través de la membrana

P_i : Coeficiente de permeabilidad

l : Grosor de la membrana

$p_{i,0}$: Presión parcial en el lado de alimentación de la membrana

$p_{i,l}$: Presión parcial en el lado del permeado de la membrana

Por conveniencia, el cociente $\frac{P_i}{l}$ se define como una sola variable, Q_i , y representa la resistencia a la transferencia de masa por unidad de longitud. Este valor se define como permeancia. Si las presiones parciales se expresan en

función de las composiciones molares y sustituyendo la definición de Q_i , la ecuación (6.1) se transforma en

$$J_i = Q_i * (x_{i,0}P_0 - y_{i,l}P_l). \quad (6.2)$$

Para el caso de PV, Wijmans y Baker (1993) propusieron expresar la fuerza impulsora como una diferencia de presiones de vapor. Se sugieren dos etapas secuenciales, las cuales son termodinámicamente equivalentes al proceso de pervaporación. Estas etapas son la evaporación del líquido para producir una fase de vapor saturado y la permeación del vapor a través de la membrana impulsada por un gradiente de presiones parciales. El proceso de la Figura 6.2 es termodinámicamente equivalente al proceso de la Figura 6.1a.

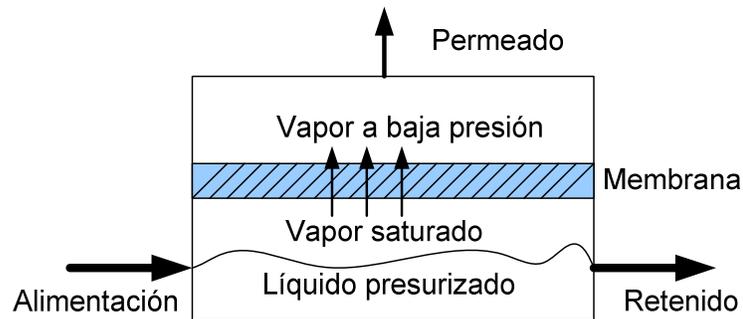


Figura 6.2- Pervaporación con un gradiente de presión de vapor

De este modo el flujo de masa en el proceso de pervaporación también puede basarse en la ecuación (6.1), donde la presión parcial del lado de alimentación puede estimarse en función del coeficiente de actividad y de la presión de saturación a las condiciones del líquido. Por lo tanto, la ecuación (6.1) aplicada a pervaporación se expresa como:

$$J_i = Q_i * (x_{i,0}\gamma_{i,0}P_{i,0}^{sat} - y_{i,l}P_l). \quad (6.3)$$

La permeancia Q_i (resistencia a la transferencia de masa por unidad de longitud) para membranas iguales y mezclas con los mismos componentes tiene el mismo valor, tanto para el proceso de pervaporación como para el proceso de permeación de vapor.

6.1.1 Estimación de Q_i como función de la temperatura de alimentación

Las membranas basadas en zeolitas y las membranas de sílice amorfas son dos tipos de membranas inorgánicas e hidrofílicas que han sido aplicadas en la deshidratación de etanol. Durante la separación, el retenido se enriquece en etanol mientras que el permeado se enriquece en contenido de agua. En el caso de estos dos tipos de membranas, de acuerdo con Sommer y Melin (2005) la permeancia puede describirse por medio de la ecuación (6.4).

$$Q_i = Q_{i,ref} \exp \left[\frac{E_i}{R} \left(\frac{1}{T_{ref}} - \frac{1}{T_F} \right) \right] \quad (6.4)$$

Donde la temperatura de referencia (T_{ref}) es 80°C, y los parámetros $Q_{i,ref}$ y E_i fueron ajustados de pruebas experimentales. Los valores para el sistema etanol-agua se muestran en la Tabla 6.1.

Tabla 6.1- Valores de Q_i y energía de activación de la ecuación (6.4) para el sistema etanol-agua

Componente	Q_i (kg/m ² hr bar)	Energía de activación (kJ/kmol)
	Zeolita tipo A	
Etanol	0.004	25.7
agua	11.31	17
Sílice amorfa		
Etanol	0.163	12.6
agua	13.29	13.3

*Valores reportados por Sommer y Melin (2005)

6.2 Balance diferencial en función del área de la membrana

Para predecir los flujos de retenido y permeado, sus composiciones, y en el caso de pervaporación la caída de temperatura en un módulo, se resuelve un balance diferencial. En este balance los flujos, las composiciones y la temperatura dependen del área del módulo. En el caso de VP no existe un cambio de fase, por lo que no se requiere calor latente en el transporte de los componentes (Fontalvo y col., 2005). Por lo que el cambio en la entalpía del líquido y la caída de la temperatura a través de un módulo pueden ser despreciables. En este sentido se requiere de la solución del balance diferencial de masa global y por componente. Las ecuaciones diferenciales se expresan como

$$\frac{dV}{dA} = -J_T \quad (6.5)$$

$$\frac{dx_i}{dA} = -\frac{J_T}{V}(y_{p,i} - x_i) \quad (6.6)$$

y

$$y_{p,i} = \frac{J_i}{J_T}$$

Donde

V : Flujo de vapor en el retenido

J_T : Flujo total a través de la membrana

x_i : Composición del lado del retenido

$y_{p,i}$: Composición del lado del permeado

A : Área del módulo

Las condiciones límite para el sistema de ecuaciones diferenciales son,

$$V(A = 0) = F \quad (6.7)$$

$$x_i(A = 0) = x_{i,F} \quad (6.8)$$

$$V(A_t) = R \quad (6.9)$$

$$x_i(A_t) = x_R \quad (6.10)$$

La energía requerida para el cambio de fase, que se presenta en PV, es consumida de la corriente líquida en el retenido, lo cual produce un cambio de entalpía y la caída de temperatura dentro del módulo. Esta disminución de la temperatura se traduce en una disminución en el flujo de masa a través de la membrana. Para lograr la separación deseada en PV, se requiere calentar la

corriente de retenido entre módulos, por lo que debe resolverse un balance de energía en las corrientes intermedias. El modelo para PV involucra tanto los balances diferenciales de masa global y por componente como el balance diferencial de entalpía en función del área del módulo. Las ecuaciones (6.11)-(6.13) componen el sistema diferencial para pervaporación.

$$\frac{dL}{dA} = -J_T \quad (6.11)$$

$$\frac{dx_i}{dA} = -\frac{J_T}{L}(y_{p,i} - x_i) \quad (6.12)$$

y

$$y_{p,i} = \frac{J_i}{J_T}$$

$$\frac{dh^L}{dA} = -\frac{J_T}{L}(h^v - h^L) \quad (6.13)$$

Donde

L : Flujo de líquido en el retenido

h^L : Entalpía del líquido

h^v : Entalpía de vapor

Las condiciones límite para el sistema de ecuaciones diferenciales se definen a continuación.

$$L(A = 0) = F \quad (6.14)$$

$$x_i(A = 0) = x_{i,F} \quad (6.15)$$

$$h^L(A = 0) = h_F^L \quad (6.16)$$

$$L(A_t) = R \quad (6.17)$$

$$x_i(A_t) = x_R \quad (6.18)$$

$$h^L(A_t) = h_R^L \quad (6.19)$$

La deducción de estas ecuaciones se encuentra reportada en Bausa y Marquardt (2000).

Las entalpías de líquido y de vapor para una mezcla ideal se calcula mediante (Seader y Henley, 1998)

$$h^L = \sum_{i=1}^c x_i (h_{i,v}^0 - \Delta H_i^{vap}) \quad (6.20)$$

$$h^v = \sum_{i=1}^c y_i h_{i,v}^0 \quad (6.21)$$

Aunque la mezcla etanol- agua tiene un comportamiento no ideal, las definiciones de mezcla ideal, se tomará como ideal como primera aproximación. De este modo, para un sistema binario la ecuación (6.13) se expresa de la siguiente forma

$$\frac{dh^L}{dA} = -\frac{J_T}{L} [h_{1,v}^0 (y_1 - x_1) + h_{2,v}^0 (y_2 - x_2) + x_1 \Delta H_1^{vap} + x_2 \Delta H_2^{vap}]. \quad (6.22)$$

Suponiendo que una fase de vapor saturado existe del lado de la alimentación (Figura 6.2), la condición de equilibrio de fases se define por $y_i = k_i x_i$. Además, como la composición es cercana a la azeotrópica los valores k_i son

cercanos a la unidad; por lo tanto, $y_i - x_i \approx 0$. Simplificando la ecuación (6.22) resulta,

$$\frac{dh^L}{dA} = -\frac{J_T}{L} [x_1 \Delta H_1^{vap} + x_2 \Delta H_2^{vap}]. \quad (6.23)$$

6.3 Proceso híbrido de separación

El sistema híbrido analizado en este trabajo se representa en la Figura 6.3, el cual consta de una columna de rectificación seguida de un sistema de membranas conectado por la corriente de destilado. El tipo de condensador de la columna depende de la forma de operación del módulo. La columna de rectificación que se combina con el método PV opera con un condensador total, mientras que la columna que se combina con VP opera con un condensador parcial.

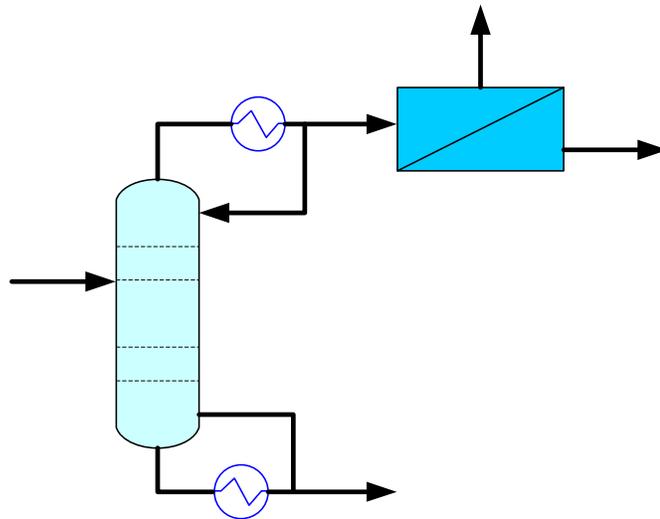


Figura 6.3- Proceso híbrido de separación destilación-separación con membranas

En este proceso híbrido, la etapa de separación con membranas se compone de un arreglo de varios módulos. La distribución que se propuso en este trabajo para el caso de VP consiste en 5 módulos arreglados en paralelo. En el caso de PV, se requieren n secciones de arreglos, y entre dos secciones sería necesario usar un intercambiador de calor para incrementar la temperatura de la corriente del retenido. La representación del arreglo de módulos se muestra en la Figura 6.4.

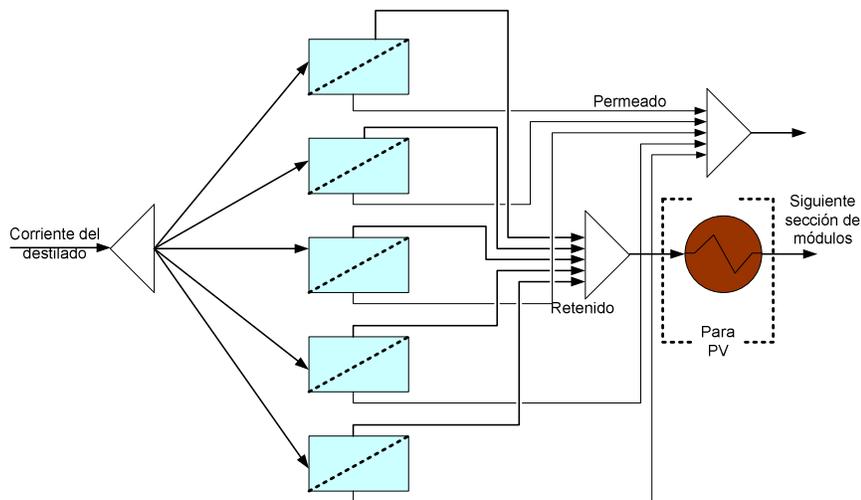


Figura 6.4- Sección de módulos en la separación con membranas

En PV existe una competencia entre el área de la membrana y el número de intercambiadores empleados. El área mínima requerida corresponde al uso de un número infinito de intercambiadores, y el número mínimo de intercambiadores a un área infinita (Bausa y Marquardt, 2000). El costo fijo de este proceso es función principalmente del área de la membrana, mientras que el costo de operación depende del consumo de energía. El método VP presenta la ventaja de no se requiere recalentar la corriente del retenido. En este método solo se recomienda

que el vapor de la alimentación ingrese al módulo ligeramente sobrecalentado para evitar la caída de temperatura en el retenido (Roth y col., 2013).

6.4 Evaluación de las alternativas de purificación basadas en sistemas híbridos

Este análisis está basado en los datos de salida para la configuración DA-SHCF, la cual reportó el mejor comportamiento entre las opciones basadas en hidrólisis enzimática. La solución para el sistema de separación se dividió en dos etapas. Por un lado, se realizó la simulación de la columna de rectificación en Aspen plus usando la subrutina Radfrac, para un rango de presiones definido, y por el otro, la solución para la etapa de separación con membranas se resolvió usando Matlab. Se elaboraron dos códigos para resolver los sistemas de ecuaciones diferenciales descritos en la sección 6.2. El área requerida se estimó como una función de las presiones de alimentación y la presión en el permeado. Los datos de salida de la columna de destilación (flujo molar, composición molar y temperatura) fueron usados como datos de entrada en el código. De acuerdo con la Figura 6.4, se supuso que la corriente de destilado se dividió en 5 sub-corrientes de igual flujo; por lo tanto, el resultado de área requerida por módulo debe multiplicarse por 5 para obtener el valor total de área en la sección de módulos. En las Tablas 6.2 y 6.3 se resumen los procedimientos implementados en Matlab para la solución a los sistemas de PV y VP.

Tabla 6.2- Procedimiento de solución en Matlab para PV

Declarar datos de entrada

Variar la presión de alimentación en forma manual

Declarar ciclos

Ciclo 1. Cálculos para varias presiones de permeado

Ciclo 2. Cálculos por módulo (número máximo de módulos 10)

Ciclo 3. Cálculos por incremento de unidad de área (área máxima por módulo 200 m², tamaño de incremento 1 m²)

Cálculo de Q_i

Estimar J_i

Estimar las composiciones en el permeado

Calcular la entalpía de vaporización a la temperatura de burbuja del retenido

Solución a los balances diferenciales de masa y energía

Cálculo de la temperatura del retenido

Restricción 1. Si la fracción molar de etanol en el retenido es mayor o igual a 0.9874, se alcanzó la composición deseada, se termina el ciclo y todo el proceso. Si no se cumple se repite el procedimiento con el nuevo valor de fracción mol como valor inicial.

Restricción 2. Si la caída de temperatura es igual o mayor que 10K el ciclo termina, y el procedimiento continua con otro módulo

Restricción 3. Si se alcanza el área máxima de un módulo el ciclo termina y se repite el proceso para un nuevo módulo.

Se realiza el balance de energía entre módulos correspondiente al calentamiento de la corriente de retenido.

Agrupar los resultados para el rango de presiones en el permeado

El procedimiento se repite para varias presiones en la alimentación

Termina el proceso

Tabla 6.3-Procedimiento de solución en Matlab para VP

Declarar datos de entrada
Declarar los rangos de presión para la alimentación y el permeado
Declarar ciclos
Ciclo 1. Cálculos para las presiones de alimentación
Estimación de Q_i como función de la temperatura de entrada
Ciclo 2. Cálculos para las presiones del permeado
Ciclo 3. Cálculos por incremento de unidad de área (área máxima por módulo 1500 m ² , tamaño de incremento 1 m ²)
Estimar J_i
Estimar las composiciones en el permeado
Solución al balance diferencial de masa
<i>Restricción 1. Si la fracción molar de etanol en el retenido es mayor o igual a 0.9874, se alcanzó la composición deseada, se termina el ciclo y todo el proceso. Si no se cumple significa que se requiere más área para alcanzar la composición deseada.</i>
<i>Restricción 2. Si se alcanza el área máxima del módulo el ciclo termina</i>
Se agrupan los resultados para el rango de presiones en el permeado.
Agrupar los resultados para el rango de presiones en la alimentación.
Termina el proceso

Con los valores obtenidos para la composición en el permeado se estimaron las correspondientes temperaturas de burbuja. Estos resultados sirvieron para identificar el rango de presiones de operación que permiten el uso de agua de enfriamiento para la condensación del permeado.

6.5 Resultados

6.5.1 Consumo de energía en la columna de rectificación como función de la presión en el condensador

Se realizaron varias simulaciones de la columna de rectificación para los siguientes valores de presión en el condensador (P_D): 2.06, 2.33, 2.96, 3.45 y 3.95 bar. La Figura 6.5 muestra los costos obtenidos para el consumo de energía. Los resultados se reportan en base a una tonelada de materia prima y en base de un galón de etanol producido. Los puntos para PV corresponden al uso de condensador total en la columna, y los puntos para VP al uso de condensador parcial. El menor costo en el consumo de energía de la columna se obtuvo para VP con la menor presión en el condensador.

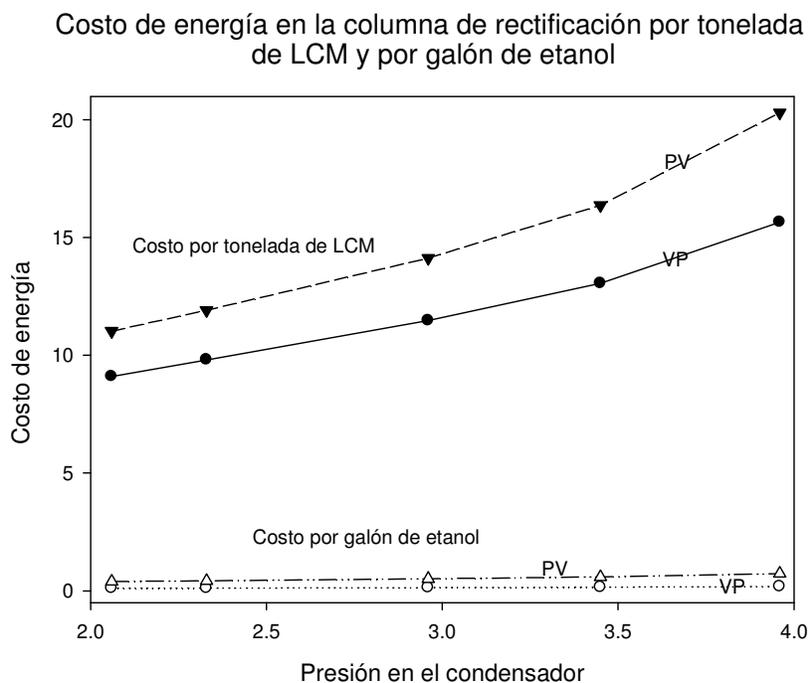


Figura 6.5- Consumo de energía en la columna de rectificación

6.5.2 Resultados para la membrana basada en zeolita

En las Tablas 6.4 y 6.5 se presentan los valores de área requerida para los métodos PV y VP, cuando se usa una membrana de tipo zeolita. La primera columna en cada tabla muestra el rango de presiones en el permeado y la primera fila muestra el rango en las presiones de alimentación. En general, los valores de área requerida son menores con el método PV. Se observa que cuando la diferencia de presiones aumenta el área de separación se reduce, para ambos métodos. Además, los valores de área en los dos métodos tienden a igualarse; por ejemplo, para los valores de presión de 0.05 bar y 3.96 bar el área requerida en el método PV es 540 m² y el área para el método VP es 545 m². Los resultados donde el valor del área requerida fue mayor al límite por módulo no se reportan.

Tabla 6.4- Valores de área requerida para PV, usando membrana de zeolita

PV	Área				
Presión [bar]	3.95	3.45	2.96	2.33	2.06
0.05	540	820	1610	3805	6190
0.06	735	1430	2535	6400	
0.07	1175	2085	3870	9895	
0.08	2155	3095	5720		
0.09	2915	4690	8085		
0.1	3815	6250	10775		

Tabla 6.5- Valores de área requerida para VP, usando membrana de zeolita

VP	Área				
Presión [bar]	3.95	3.45	2.96	2.33	2.06
0.05	545	845	1570	4425	
0.06	830	1480	2885		
0.07	1360	2480	4735		
0.08	2130	3820	7060		
0.09	3120	5460			
0.1	4320	7385			

En la Figura 6.6 se muestra el comportamiento de las tres variables que fueron analizadas respecto al cambio en los valores de presión. El área total requerida (A_t) y el flujo de etanol en el permeado (P_{EIOH}) muestran dependencia, tanto de la presión de alimentación como de la presión en el permeado, mientras que la temperatura de burbuja (T_b) en el permeado depende principalmente de la presión del permeado, mostrando una mínima variación con el cambio de presión en la alimentación. Estos resultados corresponden al método de PV. Los resultados para el método VP mostraron la misma tendencia, y no se reportan. El análisis de estas tres variables permite identificar la zona de operación donde se cumplen las condiciones para reducir la contribución al costo total del proceso por la etapa de purificación de etanol. Estas condiciones son una menor área requerida, uso de agua de enfriamiento como medio de condensación del permeado, y mínimas pérdidas de etanol.

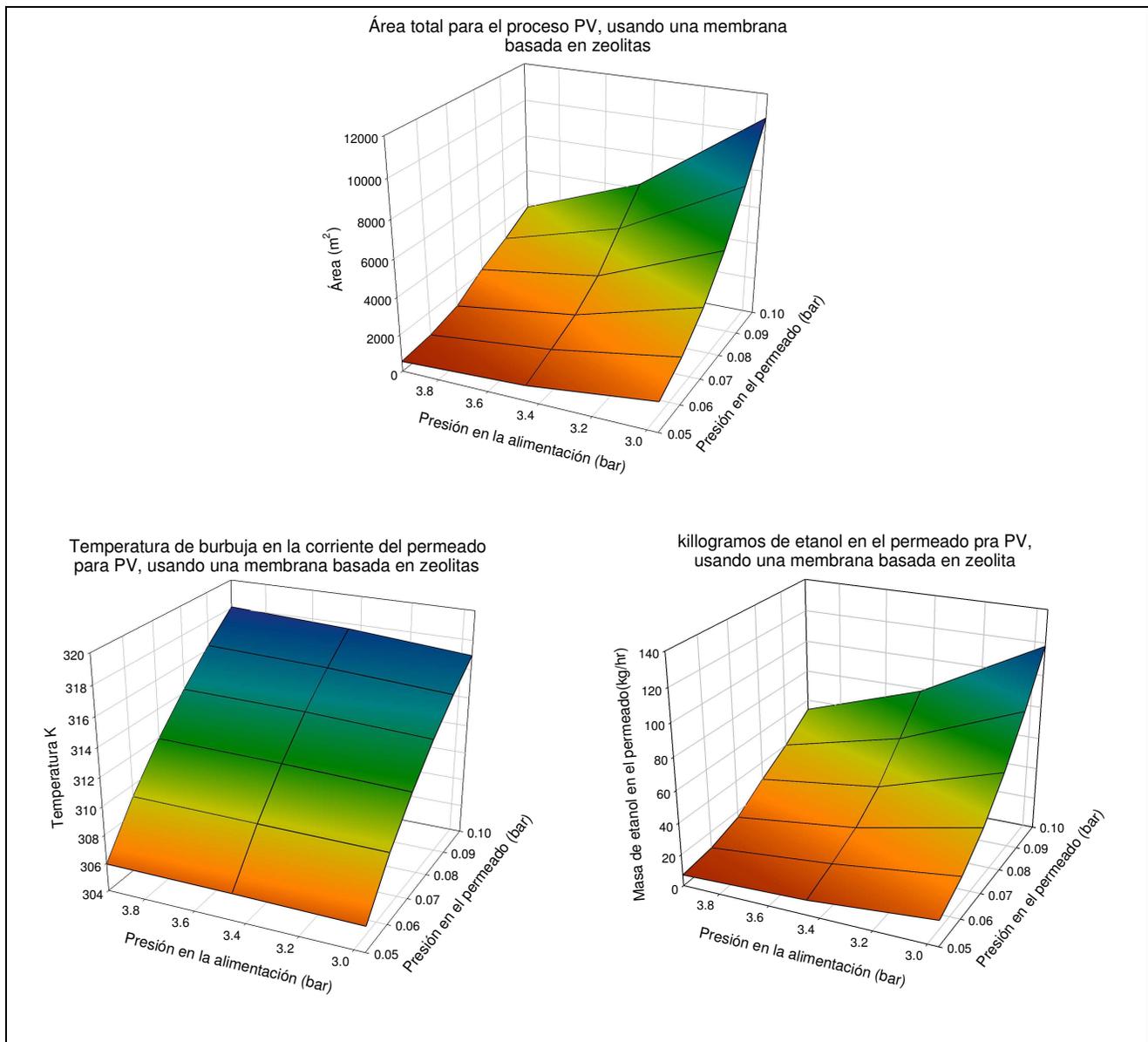


Figura 6.6- Resultados para la membrana de zeolita usando el método PV

6.5.3 Resultados para la membrana de sílice amorfa

Cuando se usó la membrana de sílice amorfa, se obtuvieron los valores de área requerida para PV y VP que se presentan en las Tablas 6.6 y 6.7. En este caso, el método VP reporta los menores valores de área requeridos. El comportamiento en los valores de área requeridos es similar al que presenta la

membrana de zeolita, pues cuando la diferencia de presiones aumenta el valor de área requerida disminuye y los resultados para ambos métodos tienden a ser similares. En general, los valores de área requeridos con la membrana de sílice son menores que los que se requieren con la membrana de zeolita.

Tabla 6.6- Valores de área requerida para PV, usando membrana de sílice amorfa

PV	Área				
Presión [bar]	3.95	3.45	2.96	2.33	2.06
0.05	355	455	620	910	1145
0.06	390	515	705	1060	1385
0.07	425	560	780	1235	1680
0.08	470	640	860	1450	2040
0.09	515	730	960	1715	2305
0.1	580	795	1075	2010	2615
0.11	635	870	1200	2225	3000
0.12	700	940	1350	2465	3435
0.13	790	1030	1510	2760	3790
0.14	850	1125	1705	3120	4215

Tabla 6.7- Valores de área requerida para VP, usando membrana de sílice amorfa

VP	Área				
Presión [bar]	3.95	3.45	2.96	2.33	2.06
0.05	330	405	510	755	940
0.06	360	445	570	875	1105
0.07	390	490	640	1010	1295
0.08	425	540	715	1155	1500
0.09	460	595	800	1320	1730
0.1	505	655	895	1495	1975
0.11	545	720	990	1685	2240
0.12	595	790	1095	1885	2520
0.13	645	865	1210	2100	2815
0.14	700	940	1325	2325	3130

La Figura 6.7 muestra el comportamiento del área requerida, la temperatura de burbuja y el flujo de etanol en el permeado para el método VP, usando la membrana de sílice amorfa. La tendencia es similar al caso de la membrana de zeolita. El área y el flujo de etanol en el permeado dependen de las dos presiones, mientras que la temperatura de burbuja sólo depende de la presión del permeado. El comportamiento para el método PV es similar al reportado para VP. Como ya se mencionó, usando la membrana de sílice se requiere menos área que cuando se usa la membrana de zeolita; sin embargo, los valores de flujo de etanol en el permeado son considerablemente mayores para la membrana de sílice. Este incremento en el flujo de etanol se debe principalmente a la menor selectividad de la membrana de sílice respecto a la de zeolita. En el caso del uso de la membrana de sílice, resulta necesario considerar el reciclo del permeado a la columna de rectificación para reducir las pérdidas de etanol.

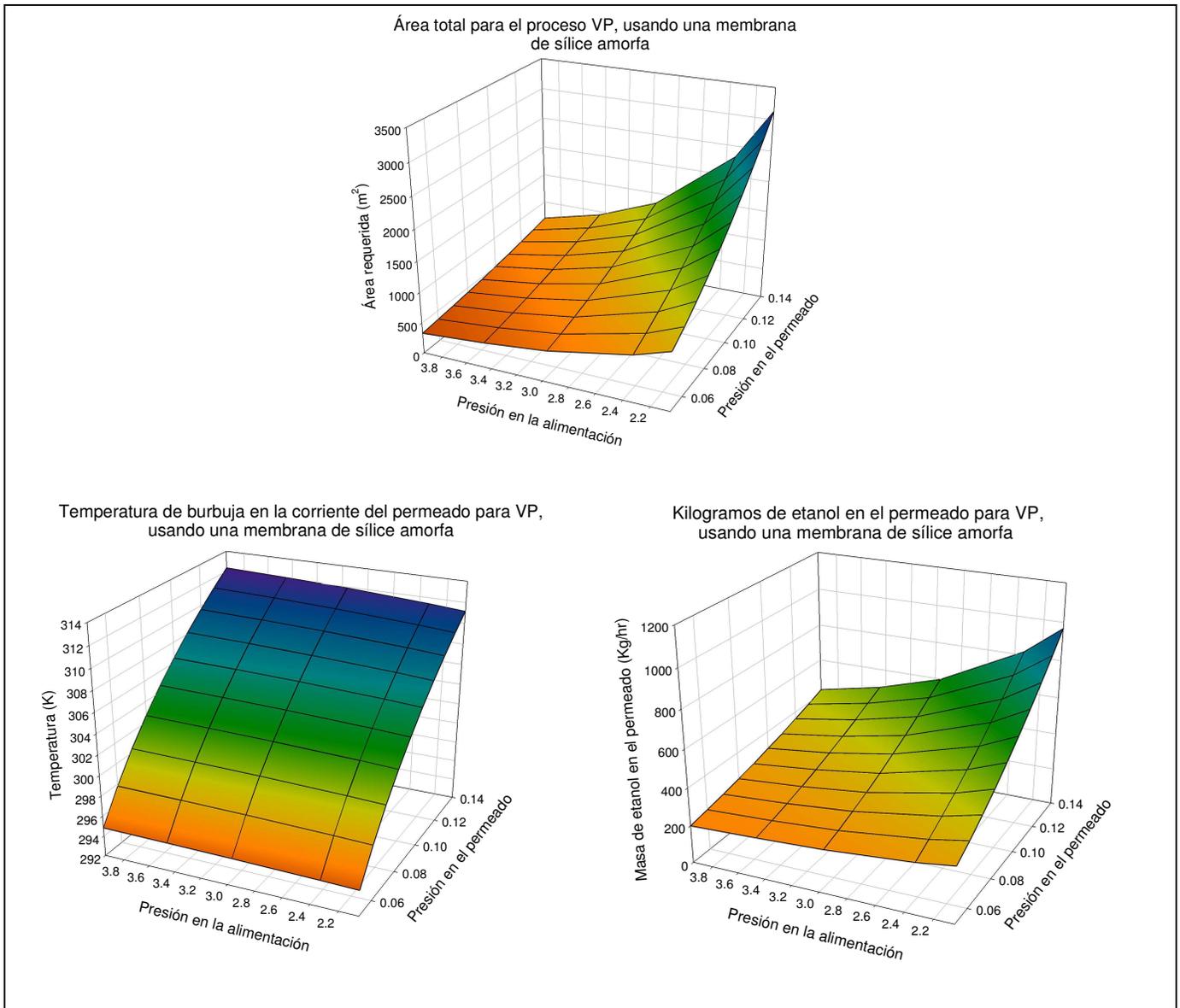


Figura 6.7- Resultados para la membrana de sílice amorfa usando el método VP

6.5.4 Resultados finales para el proceso híbrido de separación

En la Tabla 6.8 se resumen los mejores resultados en cada caso. Bajo la suposición de que el área total requerida domina el costo total de la separación con membranas, se eligieron las condiciones de operación donde se obtienen las

menores áreas sin comprometer el uso de agua de enfriamiento para la condensación del permeado.

Tabla 6.8- Condiciones seleccionadas para cada caso

Variable	Membrana de zeolita		Membrana de sílice	
	PV	VP	PV	VP
P_P (bar)	0.07	0.07	0.13	0.13
P_D (bar)	3.95	3.95	3.95	3.95
A_T (m²)	1175	1360	790	645
P_{EtOH} (Kg/hr)	16	21	398	392
T_b (K)	312	312	311	311
# Módulos	5	1	5	1
# Intercambiadores	4		4	
Costo de energía en la columna (\$/galón)	0.7293	0.1844	0.7293	0.1844

De acuerdo con estos resultados, sin incluir una comparación de costos más completa, se elige al método VP usando una membrana de sílice amorfa para la purificación de etanol. Este método requiere la menor área de membrana entre las cuatro opciones. El consumo de energía en la columna de rectificación es menor que con el método de PV. Para minimizar las pérdidas de etanol en el permeado se recomienda la implementación del reciclo de esta corriente al sistema de destilación.

6.6 Conclusiones

Se desarrolló un análisis entre dos formas de implementación del proceso híbrido destilación-separación con membranas, incluyendo dos tipos de materiales de membrana. Por medio de la comparación del área total requerida se determinaron las condiciones de operación más eficientes para la implementación de cada caso. Bajo la comparación de estos resultados, se identificó al método VP usando una membrana de sílice amorfa combinado con destilación como la alternativa con mejor potencial para la purificación de etanol.

En los resultados se observó que tanto el área como el flujo de etanol en el permeado dependen de las presiones de alimentación y del permeado. La temperatura de burbuja del permeado solo depende de la presión del lado del permeado.

***RESULTADOS FINALES,
CONCLUSIONES Y
RECOMENDACIONES***

CAPITULO VII. RESULTADOS FINALES, CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

7.1 Resultados finales

El problema que se planteó en este trabajo consistió en la selección de las mejores alternativas para la producción de bio-etanol. En la Figura 7.1 se presenta la solución que se encontró con una metodología basada en el enfoque jerárquico. Dos rutas mostraron el mejor potencial, las cuales se diferencian en la forma de implementación del proceso de hidrólisis. La decisión entre el uso de hidrólisis enzimática e hidrólisis ácida dependerá principalmente del costo disponible para las enzimas. Además, el diseño del reactor tiene un papel muy importante para la implementación exitosa de la etapa de hidrólisis enzimática.

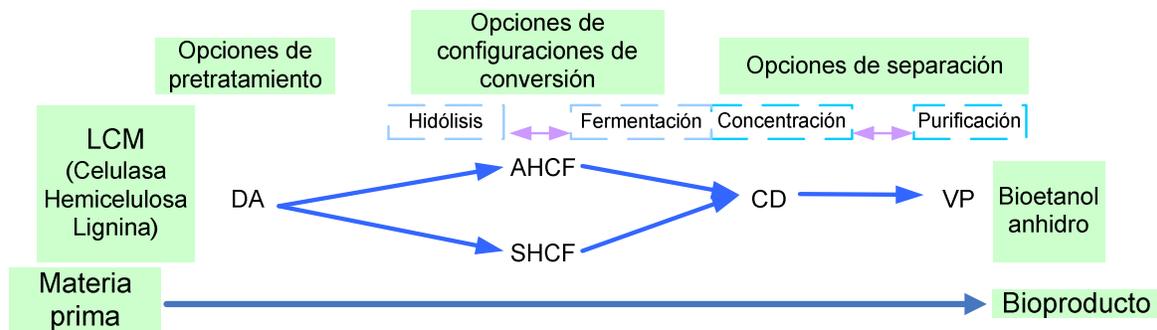


Figura 7.1- Solución para el problema de producción de bio-etanol

7.2 Conclusiones

Se desarrolló una metodología para la síntesis de bio-refinerías basada en el enfoque jerárquico. La metodología se aplicó a la producción de bio-etanol dentro de una plataforma bio-química. Se demostró la efectividad del enfoque

jerárquico para llevar a cabo la selección de alternativas en el campo de los bioprocesos. El análisis inició con 72 posibles rutas de producción, entre las que se contemplaron 6 formas de pretratamiento, 6 formas de conversión, un método de pre-concentración y dos formas de purificación. Entre las alternativas para cada etapa del proceso se seleccionaron un método de pretratamiento, dos configuraciones para la conversión y un método de purificación. Finalmente, se desarrollaron dos posibles rutas de proceso como las más promisorias para su implementación.

7.3 Recomendaciones

Se proponen las siguientes recomendaciones para complementar este trabajo:

1. Aplicar técnicas de integración a las dos rutas seleccionadas para evaluar la potencial reducción en el consumo de energía y de agua.
2. Evaluar el costo-beneficio de la separación de subproductos.
3. Evaluar el costo-beneficio de dos alternativas para el uso de la lignina, la primera, como combustible en la generación de energía para el uso interno del proceso y la segunda como materia prima para la obtención de productos con valor agregado.
4. Realizar una comparación de costos para los sistemas de separación con membranas, incluyendo varios tipos de membranas.
5. Incluir la evaluación de otras opciones de pre-concentración y purificación en el sistema de separación.

REFERENCIAS

Referencias

Aden, A. (2008). Biochemical production of ethanol from corn stover: 2007 state of technology model. [NREL/TP-510-43205](#). Golden, Colorado, National Renewable Energy Laboratory.

Aden, A., M. Ruth, K. Ibsen, J. Jechura, K. Neeve, J. S. s, B. Wallace, L. Montague, A. Slayton y J. Lukas. (2002). Lignocellulosic Biomass to Ethanol Process Design and Economics Utilizing Co-Current Dilute Acid Prehydrolysis and Enzymatic Hydrolysis for Corn Stover. [NREL/TP-510-32438](#). Golden, Colorado, National Renewable Energy Laboratory.

Aguilar, R., J. A. Ramirez, G. Garrote y M. Vazquez (2002). "Kinetic study of the acid hydrolysis of sugar cane bagasse " [Journal of Food Engineering](#) **55**: 309–318.

Allen, S. G., D. Schulman, J. Lichwa, M. J. Antal, M. Laser y L. R. Lynd. (2001). "A Comparison between Hot Liquid Water and Steam Fractionation of Corn Fiber." [Industrial & Engineering Chemistry Research](#) **40**(13): 2934-2941.

Avilés Martínez, A., J. Saucedo-Luna, J. G. Segovia-Hernandez, S. Hernandez, F. I. Gomez-Castro y A. J. Castro-Montoya (2011). "Dehydration of Bioethanol by Hybrid Process Liquid–Liquid Extraction/Extractive Distillation." [Industrial & Engineering Chemistry Research](#) **51**(17): 5847-5855.

Balat, M., H. Balat y C. Öz (2008). "Progress in bioethanol processing." [Progress in Energy and Combustion Science](#) **34**(5): 551-573.

Bausa, J. y W. Marquardt (2000). "Shortcut Design Methods for Hybrid Membrane/Distillation Processes for the Separation of Nonideal Multicomponent Mixtures." [Industrial & Engineering Chemistry Research](#) **39**(6): 1658-1672.

Binod, P., M. Kuttiraja, M. Archana, K. U. Janu, R. Sindhu, R. K. Sukumaran y A. Pandey (2012). "High temperature pretreatment and hydrolysis of cotton stalk for producing sugars for bioethanol production." [Fuel](#) **92**(1): 340-345.

Bowling, I. M., J. M. a. Ponce-Ortega y M. M. El-Halwagi (2011). "Facility Location and Supply Chain Optimization for a Biorefinery." [Industrial & Engineering Chemistry Research](#) **50**(10): 6276-6286.
Brethauer, S. y C. E. Wyman (2010). "Review: Continuous hydrolysis and fermentation for cellulosic ethanol production." [Bioresource Technology](#) **101**(13): 4862-4874.

Conde-Mejía, C., A. Jiménez-Gutiérrez y M. El-Halwagi (2012). "A comparison of pretreatment methods for bioethanol production from lignocellulosic materials." [Process Safety and Environmental Protection](#) **90**(3): 189-202.

Conde-Mejía, C., A. Jiménez-Gutiérrez y M. M. El-Halwagi (2013). "Assessment of Combinations between Pretreatment and Conversion Configurations for Bioethanol Production." [ACS Sustainable Chemistry & Engineering](#) **1**(8): 956-965.

Čuček, L., M. Martín, I. E. Grossmann y Z. Kravanja (2011). "Energy, water and process technologies integration for the simultaneous production of ethanol and food from the entire corn plant." Computers & Chemical Engineering **35**(8): 1547-1557.

Chang, V., M. Nagwani y M. Holtzaple (1998). "Lime pretreatment of crop residues bagasse and wheat straw." Applied Biochemistry and Biotechnology **74**(3): 135-159.

Chen, Y. (2011). "Development and application of co-culture for ethanol production by co-fermentation of glucose and xylose: a systematic review." Journal of Industrial Microbiology & Biotechnology **38**(5): 581-597.

Dias, M., A. Ensinas, S. Nebra, R. Maciel, C. Rossell y M. Wolf (2009a). "Production of bioethanol and other bio-based materials from sugarcane bagasse: Integration to conventional bioethanol production process." Chemical Engineering Research and Design **87**: 1206-1216.

Dias, M. O. S., T. L. Junqueira, R. Maciel Filho, M. R. W. Maciel y C. Eduardo Vaz Rossell (2009b). Anhydrous bioethanol production using bioglycerol - simulation of extractive distillation processes. Computer Aided Chemical Engineering. J. Jacek and T. Jan, Elsevier. **Volume 26**: 519-524.

Dimian, A. y C. S. Bildea (2008). Chemical process design. Weinheim, Wiley-VCH.

Douglas, E., M. Mandels, R. Andreotti y C. Roche (2009). "Measurement of saccharifying cellulase." Biotechnology for biofuels **2**(21).

Douglas, J. M. (1988). Conceptual design and chemical processes, McGraw-Hill chemical engineering series.

Dutta, A., N. Dowe, K. N. Ibsen, D. J. Schell y A. Aden (2010). "An economic comparison of different fermentation configurations to convert corn stover to ethanol using *Z. mobilis* and *Saccharomyces*." Biotechnology Progress **26**(1): 64-72.

El-Halwagi, M. (2012). Sustainable Design Through Process Integration. College station Tx., Elsevier, Inc.

Fontalvo, J., P. Cuellar, J. M. K. Timmer, M. A. G. Vorstman, J. G. Wijers y J. T. F. Keurentjes (2005). "Comparing Pervaporation and Vapor Permeation Hybrid Distillation Processes." Industrial & Engineering Chemistry Research **44**(14): 5259-5266.

Garrote, G., H. Domínguez y J. C. Parajó (1999). "Hydrothermal processing of lignocellulosic materials." European Journal of Wood and Wood Products **57**(3): 191-202.

Gregg, D. J., A. Boussaid y J. N. Saddler (1998). "Techno-economic evaluations of a generic wood-to-ethanol process: effect of increased cellulose yields and enzyme recycle." Bioresource Technology **63**(1): 7-12.

Gregg, D. J. y J. N. Saddler (1996). "Factors affecting cellulose hydrolysis and the potential of enzyme recycle to enhance the efficiency of an integrated wood to ethanol process." BIOTECHNOLOGY AND BIOENGINEERING **51**(4): 375-383.

Grossmann, I. E. y M. Martín (2010). "Energy and Water Optimization in Biofuel Plants." Chinese Journal of Chemical Engineering **18**(6): 914-922.

Gupta, R., Y. P. Khasa y R. C. Kuhad (2011). "Evaluation of pretreatment methods in improving the enzymatic saccharification of cellulosic materials." Carbohydrate Polymers **84**(3): 1103-1109.

Hernández, S. (2008). "Analysis of Energy-Efficient Complex Distillation Options to Purify Bioethanol." Chemical Engineering & Technology **31**(4): 597-603.

Hu, G., J. Heimann y O. Rojas. (2008). "Feedstock pretreatment strategies for producing ethanol from wood, bark, and forest residues." BioResources **3**: 270-294.

Huang, Y., R. W. Baker y L. M. Vane (2010). "Low-Energy Distillation-Membrane Separation Process." Industrial & Engineering Chemistry Research **49**(8): 3760-3768.

ICIS. (2011). "Trusted market intelligence for the global chemical and energy industries." Retrieved April 2011, 2011, from <http://www.icis.com/StaticPages/a-e.htm>.

Karuppiyah, R., A. Peschel y I. Grossmann (2008). "Energy Optimization for the Design of Corn-Based Ethanol Plants." AIChE Journal **54**: 1499-1525.

Kazi, F. K., J. A. Fortman, R. P. Anex, D. D. Hsu, A. Aden, A. Dutta y G. Kothandaraman (2010). "Techno-economic comparison of process technologies for biochemical ethanol production from corn stover." Fuel **89**(Supplement 1): S20-S28.

Klinke, H. B., A. B. Thomsen y B. K. Ahring (2004). "Inhibition of ethanol-producing yeast and bacteria by degradation products produced during pre-treatment of biomass." Applied Microbiology and Biotechnology **66**(1): 10-26.

Koch, K., D. Sudhoff, S. Kreiß, A. Górak y P. Kreis (2013). "Optimisation-based design method for membrane-assisted separation processes." Chemical Engineering and Processing: Process Intensification **67**(0): 2-15.

Krishnan, M., N. Ho y G. Tsao (1999). "Fermentation kinetics of ethanol production from glucose and xylose by recombinant <i>Saccharomyces 1400(pLNH33)</i>." Applied Biochemistry and Biotechnology **78**(1): 373-388.

Kumar, P., D. Barrett, M. Delwiche y P. Stroeve. (2009). "Methods for Pretreatment of Lignocellulosic Biomass for Efficient Hydrolysis and Biofuel Production." Ind. Eng. Chem. Res. **48**: 3713-3729.

S., N. Singh y R. Prasad (2010). "Anhydrous ethanol: A renewable source of energy." Renewable and Sustainable Energy Reviews **14**(7): 1830-1844.

Larsson, S., E. Palmqvist, B. Hahn-Hägerdal, C. Tengborg, K. Stenberg, G. Zacchi y N.-O. Nilvebrant (1999). "The generation of fermentation inhibitors during dilute acid hydrolysis of softwood." Enzyme and Microbial Technology **24**: 151-159.

Laser, M., D. Schulman, S. G. Allen, J. Lichwa, M. J. Antal y L. R. Lynd (2002). "A comparison of liquid hot water and steam pretreatments of sugar cane bagasse for bioconversion to ethanol." Bioresource Technology **81**(1): 33-44.

Lawford, H., J. Rousseau, A. Mohagheghi y J. McMillan (1998). "Continuous culture studies of xylose-fermenting *Zymomonas mobilis*." Applied Biochemistry and Biotechnology **70-72**(1): 353-367.

Lu, Y., B. Yang, D. Gregg, J. Saddler y S. Mansfield (2002). "Cellulase adsorption and an evaluation of enzyme recycle during hydrolysis of steam-exploded softwood residues." Applied Biochemistry and Biotechnology **98-100**(1): 641-654.

Lynd, L. R., W. H. v. Zyl, J. E. McBride y M. Laser (2005). "Consolidated bioprocessing of cellulosic biomass: an update." Current Opinion in Biotechnology **16**(5): 577-583.

Lloyd, T. A. y C. E. Wyman (2005). "Combined sugar yields for dilute sulfuric acid pretreatment of corn stover followed by enzymatic hydrolysis of the remaining solids." Bioresource Technology **96**(18): 1967-1977.

McMillan, J., M. Newman, D. Templeton y A. Mohagheghi (1999). "Simultaneous saccharification and cofermentation of dilute-acid pretreated yellow poplar hardwood to ethanol using xylose-fermenting *Zymomonas mobilis*." Applied Biochemistry and Biotechnology **79**(1): 649-665.

Mekala, N., R. Singhanian, R. Sukumaran y A. Pandey (2008). "Cellulase Production Under Solid-State Fermentation by *Trichoderma reesei*; RUT C30: Statistical Optimization of Process Parameters." Applied Biochemistry and Biotechnology **151**(2): 122-131.

Morales-Rodriguez, R., A. S. Meyer, K. V. Gernaey y G. Sin (2011). "Dynamic model-based evaluation of process configurations for integrated operation of hydrolysis and co-fermentation for bioethanol production from lignocellulose." Bioresource Technology **102**(2): 1174-1184.

Mosier, N., R. Hendrickson, N. Ho, M. Sedlak y M. R. Ladisch (2005). "Optimization of pH controlled liquid hot water pretreatment of corn stover." Bioresource Technology **96**(18): 1986-1993.

Naik, S. N., V. V. Goud, P. K. Rout y A. K. Dalai (2010). "Production of first and second generation biofuels: A comprehensive review." Renewable and Sustainable Energy Reviews **14**(2): 578-597.

Negro, M., P. Manzanares, I. Ballesteros, J. Oliva, A. Cabañas y M. Ballesteros (2003). "Hydrothermal pretreatment conditions to enhance ethanol production from poplar biomass." Applied Biochemistry and Biotechnology **105**(1-3): 87-100.

Öhgren, K., R. Bura, G. Lesnicki, J. Saddler y G. Zacchi (2007). "A comparison between simultaneous saccharification and fermentation and separate hydrolysis and fermentation using steam-pretreated corn stover." Process Biochemistry **42**(5): 834-839.

Palmqvist, E. y B. Hahn-Hägerdal (2000a). "Fermentation of lignocellulosic hydrolysates. I: inhibition and detoxification." Bioresource Technology **74**(1): 17-24.

Palmqvist, E. y B. Hahn-Hägerdal (2000b). "Fermentation of lignocellulosic hydrolysates. II: inhibitors and mechanisms of inhibition." Bioresource Technology **74**(1): 25-33.

Pan, X., N. Gilkes, J. Kadla, K. Pye, S. Saka, D. Gregg, K. Ehara, D. Xie, D. Lam y J. Saddler. (2006). "Bioconversion of Hybrid Poplar to Ethanol and Co-Products Using an Organosolv Fractionation Process: Optimization of Process Yields." Biotechnology and Bioengineering, **94**: 851-861.

Rinaldi, R. y F. Schüth (2009). "Acid Hydrolysis of Cellulose as the Entry Point into Biorefinery Schemes." ChemSusChem **2**(12): 1096-1107.

Roth, T., P. Kreis y A. Górak (2013). "Process analysis and optimisation of hybrid processes for the dehydration of ethanol." Chemical Engineering Research and Design **91**(7): 1171-1185.

Saha, B. (2003). "Hemicellulose bioconversion." Journal of Industrial Microbiology & Biotechnology **30**(5): 279-291.

Seader, J. D. y E. J. Henley, Eds. (1998). Separation process principles USA.

Sommer, S. y T. Melin (2005). "Influence of operation parameters on the separation of mixtures by pervaporation and vapor permeation with inorganic membranes. Part 1: Dehydration of solvents." Chemical Engineering Science **60**(16): 4509-4523.

Steele, B., S. Raj, J. Nghiem y M. Stowers (2005). Enzyme Recovery and Recycling Following Hydrolysis of Ammonia Fiber Explosion-Treated Corn Stover. Twenty-Sixth Symposium on Biotechnology for Fuels and Chemicals. B. H. Davison, B. R. Evans, M. Finkelstein and J. D. McMillan, Humana Press: 901-910.

Stephen, J. D., S. Sokhansanj, X. Bi, T. Sowlati, T. Kloeck, L. Townley-Smith y M. A. Stumborg (2010). "Analysis of biomass feedstock availability and variability for the Peace River region of Alberta, Canada." Biosystems Engineering **105**(1): 103-111.

Teymouri, F., L. Laureano-Pérez, H. Alizadeh y B. Dale (2004). "Ammonia fiber explosion treatment of corn stover." Applied Biochemistry and Biotechnology **115**(1): 951-963.

Thomsen, M., A. Thygesen y A. Thomsen (2009). "Identification and characterization of fermentation inhibitors formed during hydrothermal treatment and following SSF of wheat straw." Applied Microbiology and Biotechnology **83**(3): 447-455.

Vane, L. M. (2005). "A review of pervaporation for product recovery from biomass fermentation processes." Journal of Chemical Technology & Biotechnology **80**(6): 603-629.

Vane, L. M. y F. R. Alvarez (2008). "Membrane-assisted vapor stripping: energy efficient hybrid distillation–vapor permeation process for alcohol–water separation." Journal of Chemical Technology & Biotechnology **83**(9): 1275-1287.

Vane, L. M., F. R. Alvarez, Y. Huang y R. W. Baker (2010). "Experimental validation of hybrid distillation-vapor permeation process for energy efficient ethanol–water separation." Journal of Chemical Technology & Biotechnology **85**(4): 502-511.

Wijmans, J. G. (2004). "The role of permeant molar volume in the solution-diffusion model transport equations." Journal of Membrane Science **237**(1–2): 39-50.

Wijmans, J. G. y R. W. Baker (1993). "A simple predictive treatment of the permeation process in pervaporation." Journal of Membrane Science **79**(1): 101-113.

Wooley, R. y V. Putsche. (1996). Development of an ASPEN PLUS physical property database for biofuels components. NREL/MP-425-20685. Golden, Colorado, National laboratory of the U.S department of energy: 1-38.

Wooley, R., M. Ruth, J. Sheehan, K. Ibsen, H. Majdeski y A. Galvez. (1999). Lignocellulosic biomass to ethanol process design and economics utilizing co-current dilute acid prehydrolysis and enzymatic hydrolysis current and futuristic scenarios. NREL/TP-580-26157. Golden, Colorado, National laboratory of the U.S department of energy.

Wyman, C. E., B. E. Dale, R. T. Elander, M. Holtzapple, M. R. Ladisch y Y. Y. Lee (2005a). "Comparative sugar recovery data from laboratory scale application of leading pretreatment technologies to corn stover." Bioresource Technology **96**(18): 2026-2032.

Wyman, C. E., B. E. Dale, R. T. Elander, M. Holtzapple, M. R. Ladisch y Y. Y. Lee (2005b). "Coordinated development of leading biomass pretreatment technologies." Bioresource Technology **96**(18): 1959-1966.

Wyman, C. E., B. E. Dale, R. T. Elander, M. Holtzapple, M. R. Ladisch, Y. Y. Lee, C. Mitchinson y J. N. Saddler (2009). "Comparative sugar recovery and fermentation data following pretreatment of poplar wood by leading technologies." Biotechnology Progress **25**(2): 333-339.

Xiang, Q., J. Kim y Y. Y. Lee (2003). A Comprehensive Kinetic Model for Dilute-Acid Hydrolysis of Cellulose. Biotechnology for Fuels and Chemicals. B. Davison, J. Lee, M. Finkelstein and J. McMillan, Humana Press: 337-352.

Xu, Q., A. Singh y M. E. Himmel (2009). "Perspectives and new directions for the production of bioethanol using consolidated bioprocessing of lignocellulose." Current Opinion in Biotechnology **20**(3): 364-371.

Zhang, S., F. Maréchal, M. Gassner, Z. Périn-Levasseur, W. Qi, Z. Ren, Y. Yan y D. Favrat. (2009). "Process Modeling and Integration of Fuel Ethanol Production from Lignocellulosic Biomass Based on Double Acid Hydrolysis." Energy & Fuels **23**: 1759–1765.

APENDICE

APENDICE. DIAGRAMAS DE FLUJOS EN ASPEN PLUS

PRETRATAMIENTOS CON RECICLO DIRECTO

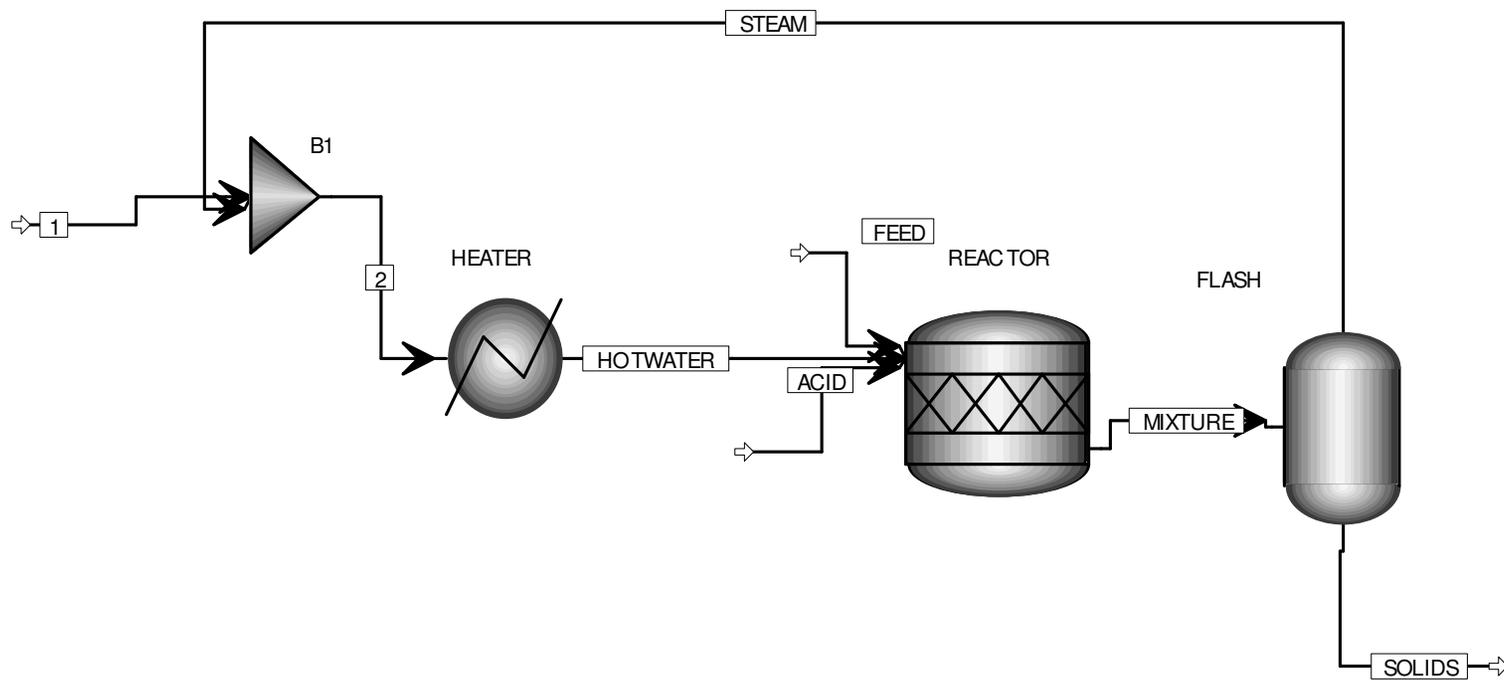


Figure A1. Pretratamientos SE, LHW y DA (en las opciones SE y LHW no hay entrada de ácido)

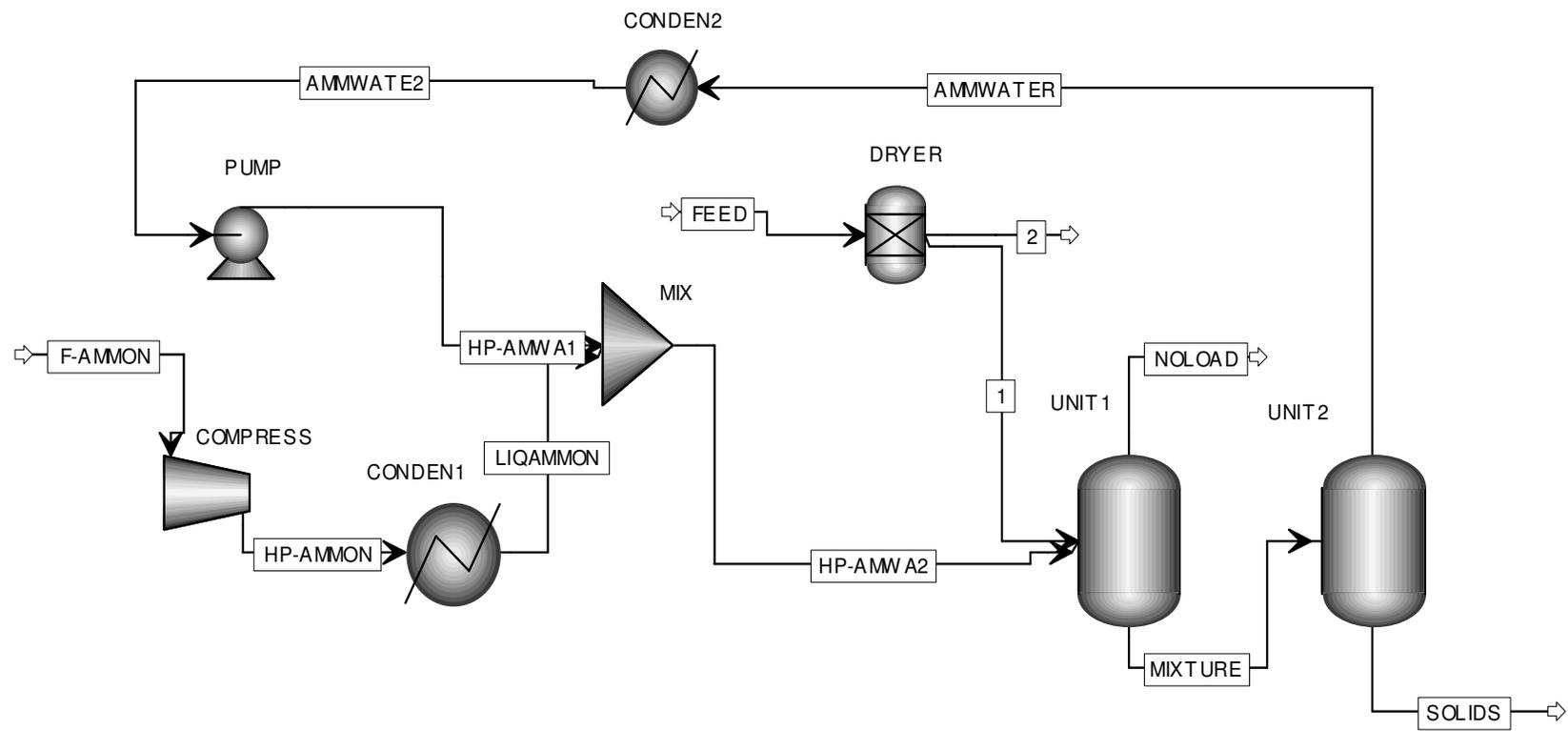


Figure A1. Pretratamiento AFEX

CONFIGURACIONES DE CONVERSIÓN

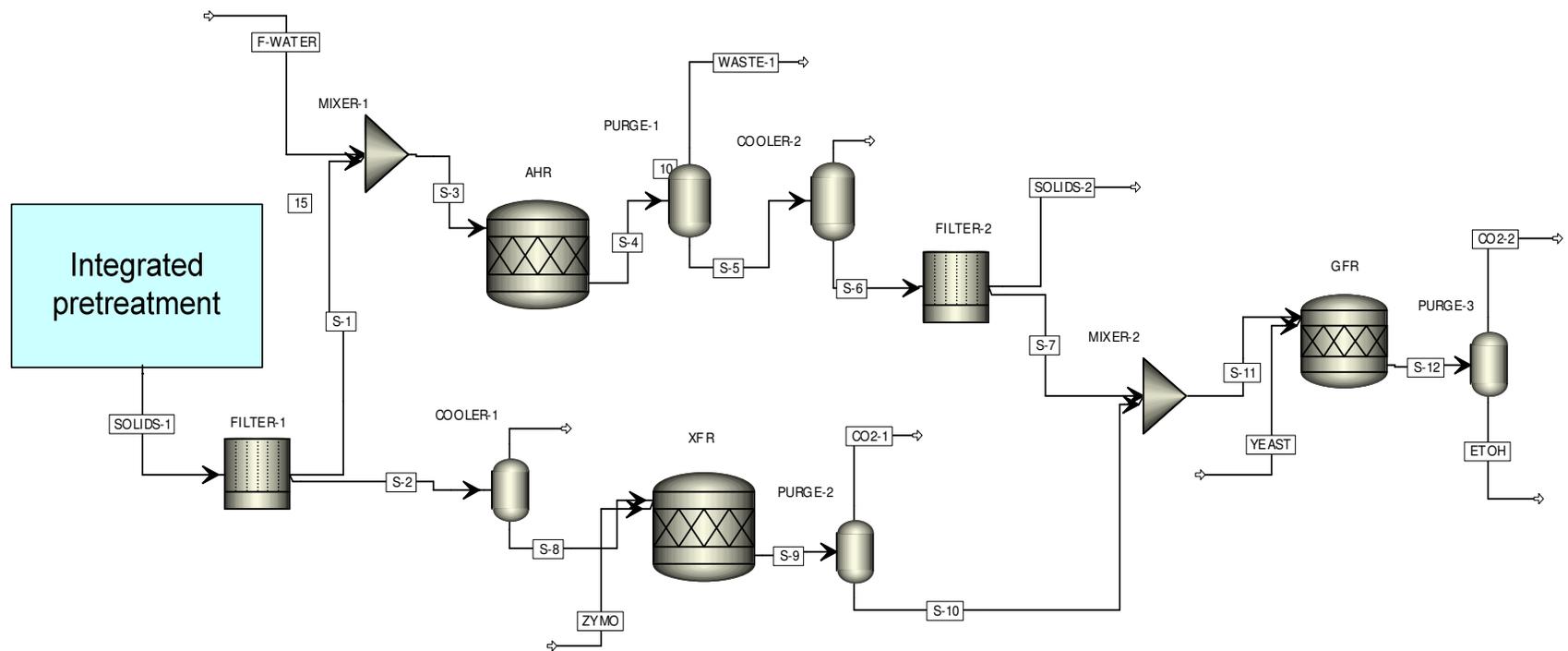


Figure A3. Configuración AHF

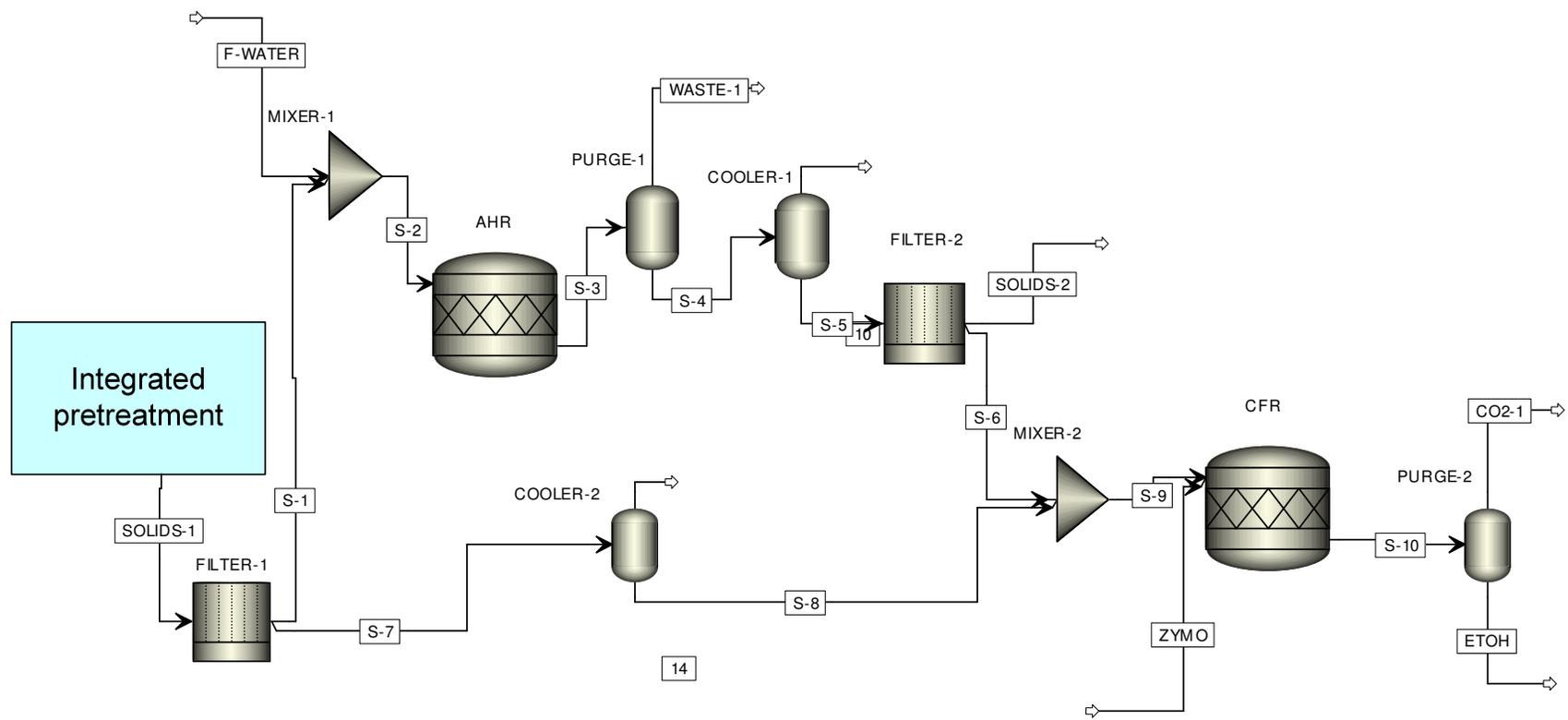


Figure A4. Configuración AHCF

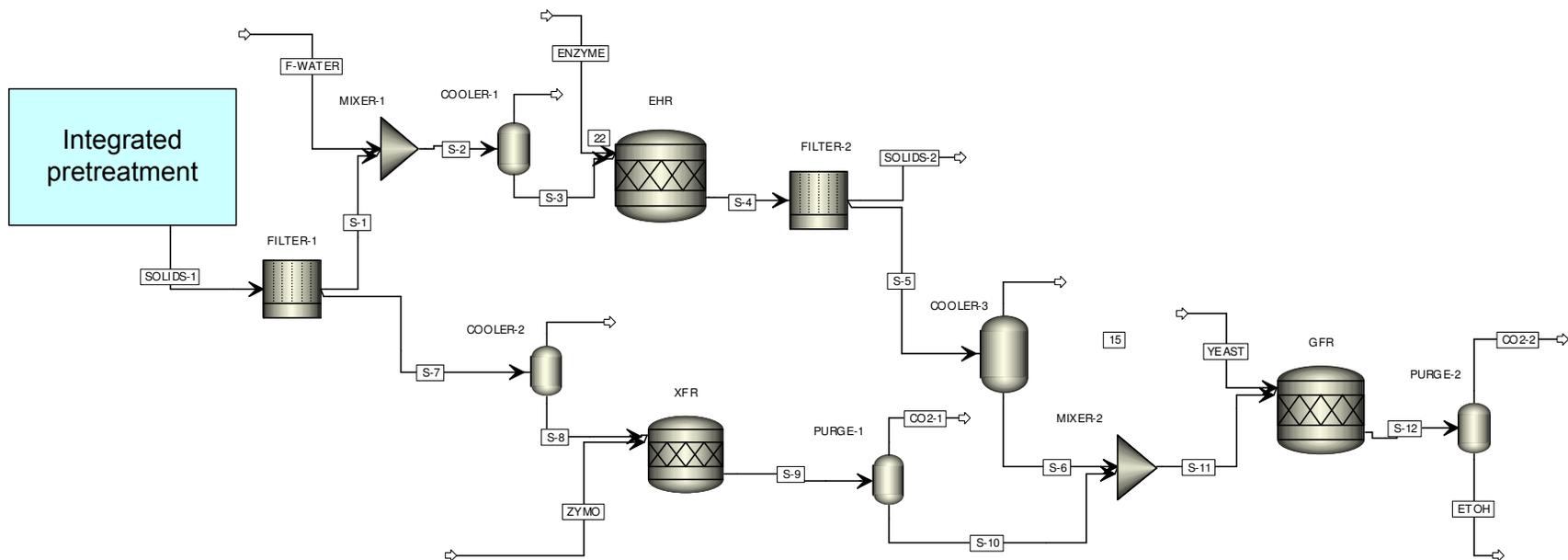


Figure A5. Configuración SHF

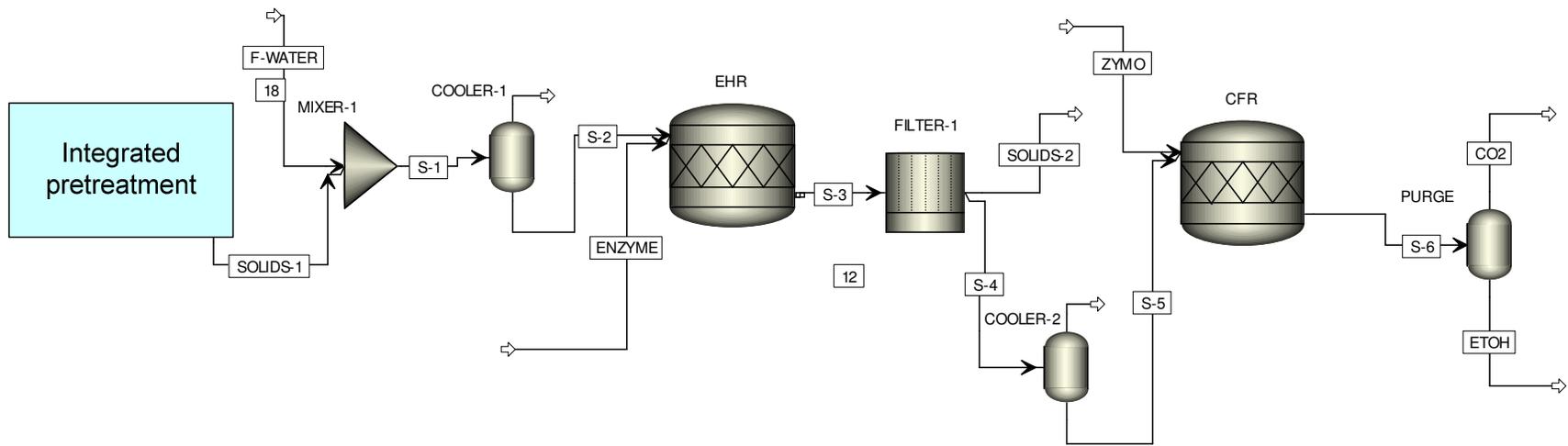


Figure A6. Configuración SHCF

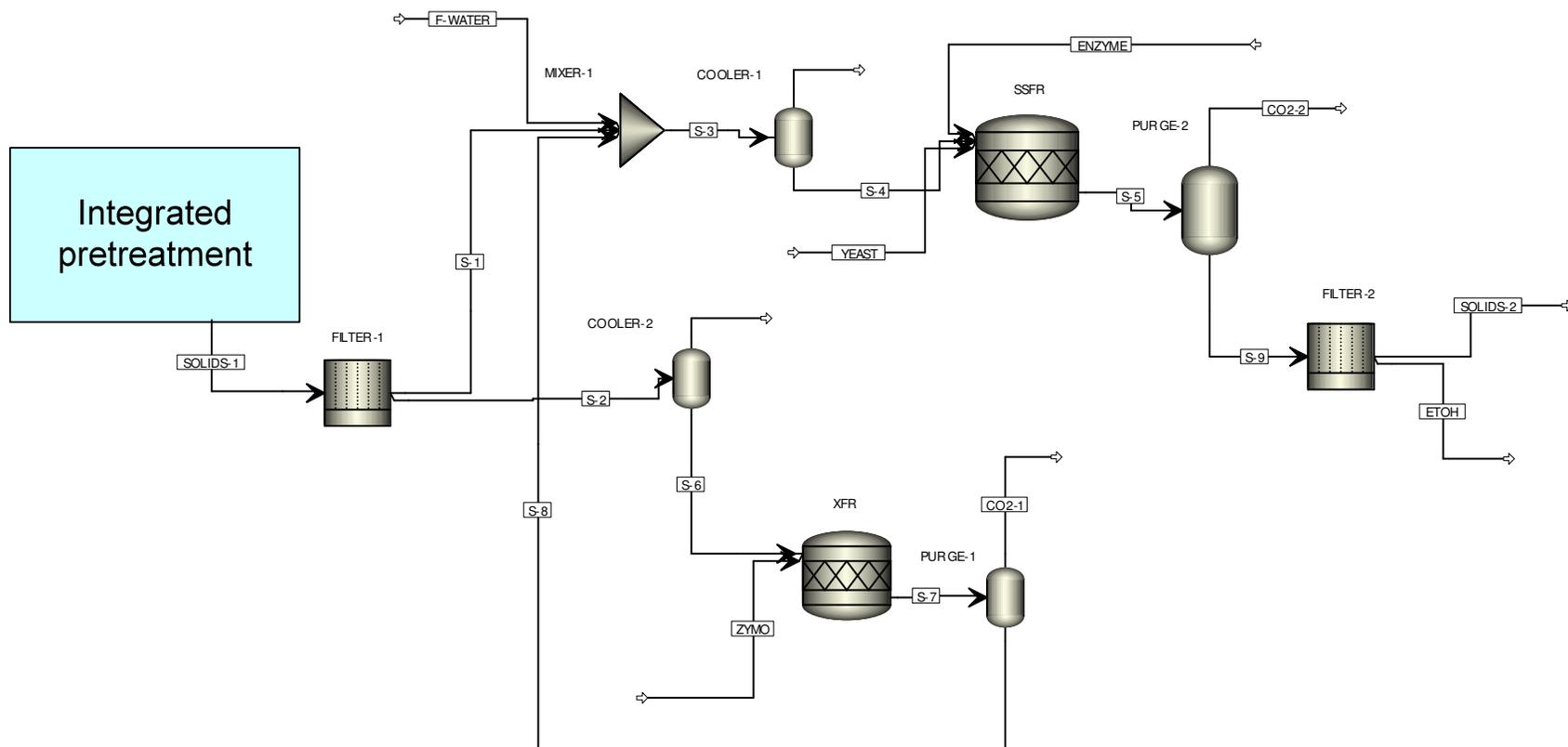


Figure A7. Configuración SSF

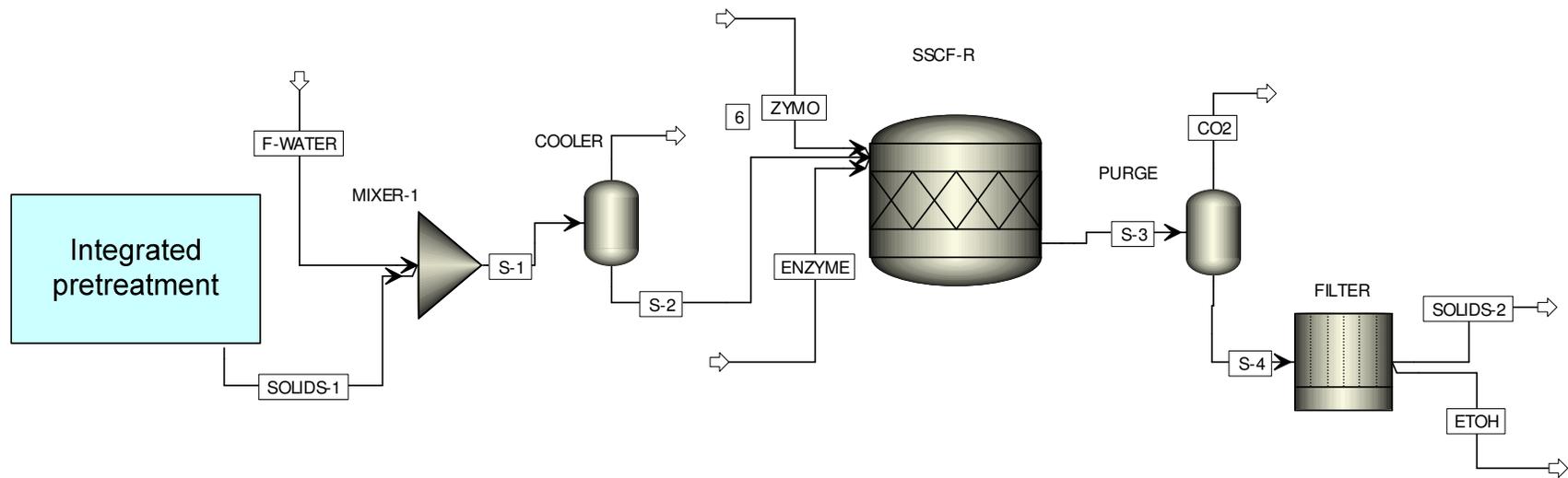


Figure A8. Configuración SSCF