

**SÍNTESIS DE ESQUEMAS TECNOLÓGICOS INTEGRADOS
PARA LA PRODUCCIÓN BIOTECNOLÓGICA DE ALCOHOL
CARBURANTE A PARTIR DE TRES MATERIAS PRIMAS
COLOMBIANAS**

ÓSCAR JULIÁN SÁNCHEZ TORO

**Facultad de Ingeniería y Arquitectura
Departamento de Ingeniería Química
Universidad Nacional de Colombia Sede Manizales
Manizales, Colombia 2008**

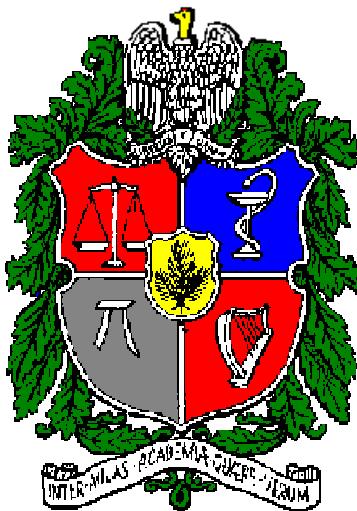
**SÍNTESIS DE ESQUEMAS TECNOLÓGICOS INTEGRADOS
PARA LA PRODUCCIÓN BIOTECNOLÓGICA DE ALCOHOL
CARBURANTE A PARTIR DE TRES MATERIAS PRIMAS
COLOMBIANAS**

**Tesis para optar al título de
Doctor en Ingeniería de:**

ÓSCAR JULIÁN SÁNCHEZ TORO

Bajo la dirección del Doctor:

CARLOS ARIEL CARDONA ALZATE



**UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA
Facultad de Ingeniería y Arquitectura
Manizales, 2008**

Síntesis de Esquemas Tecnológicos Integrados para la Producción Biotecnológica de Alcohol Carburante a partir de tres Materias Primas Colombianas

ÓSCAR JULIÁN SÁNCHEZ TORO

Director: CARLOS ARIEL CARDONA ALZATE, Ph.D.

Departamento de Ingeniería Química

Facultad de Ingeniería y Arquitectura

Universidad Nacional de Colombia sede Manizales

Resumen

A pesar de que la producción de alcohol carburante se ha documentado ampliamente y escalado a nivel industrial empleando como materias primas principalmente caña de azúcar y maíz, el proceso está aún lejos de la eficiencia considerando aspectos técnicos, económicos y ambientales. De otro lado, el impacto de tecnologías en desarrollo sobre el desempeño y eficiencia del proceso global de producción de alcohol carburante, lo mismo que sobre sus costos, no se ha podido establecer ya que no se conocen completamente las relaciones entre las diferentes etapas de proceso inherentes a estas tecnologías. El objetivo de la presente tesis fue sintetizar esquemas tecnológicos integrados para la producción biotecnológica de alcohol carburante a partir de tres tipos de materias primas de tal forma que exhiban un alto desempeño técnico, económico y ambiental.

En esta investigación se llevó a cabo la selección, aplicación y extensión de dos estrategias para la síntesis de procesos orientada al diseño conceptual del proceso de producción de bioetanol. Para ello se desarrollaron modelos matemáticos y algoritmos de cálculo para la descripción de las etapas de proceso involucradas en la producción de bioetanol. En particular, se desarrolló un modelo riguroso para el proceso de fermentación extractiva, así como un método aproximado para su análisis. Se desarrolló un procedimiento de generación sistemática de alternativas usando el enfoque heurístico jerárquico el cual se aplicó a la producción de alcohol carburante a partir de tres tipos de materias primas. La metodología de síntesis, basada en el modelamiento y simulación de procesos, hizo énfasis en el empleo de procesos integrados (especialmente procesos de integración reacción-reacción).

Se abordó el problema de sintetizar configuraciones tecnológicas óptimas a través de la formulación de un modelo de programación matemática del tipo de MINLP a ser resuelto mediante un procedimiento estocástico de optimización. Se resolvió el problema de MINLP formulado para el caso de la producción de etanol a partir de caña de azúcar y de biomasa lignocelulósica empleando Jacaranda, un sistema orientado a objetos para el diseño automatizado de procesos. Las soluciones encontradas mostraron un alto desempeño considerando una función multiobjetivo que involucró criterios tecno-económicos y ambientales.

Los resultados obtenidos demostraron la utilidad y el potencial del enfoque metodológico propuesto para la síntesis de procesos de producción de bioetanol. Finalmente, los resultados de este trabajo permitieron determinar algunos aspectos clave del proceso que deben ser mejorados en el corto y medio plazo.

Palabras clave: Alcohol carburante, síntesis de procesos, optimización de procesos, integración de procesos, azúcares, almidón, biomasa lignocelulósica

Synthesis of Integrated Process Flowsheets for Biotechnological Production of Fuel Ethanol from three Colombian Feedstocks

ÓSCAR JULIÁN SÁNCHEZ TORO

Supervisor: CARLOS ARIEL CARDONA ALZATE, Ph.D.

Department of Chemical Engineering

National University of Colombia at Manizales

Abstract

Despite the fuel ethanol production has been widely documented and scaled-up at industrial level using as feedstocks mainly sugar cane and starch, the process is far from the effectiveness considering technical, economic and environmental aspects. On the other hand, the impact of specific currently developing technologies on the performance and efficiency of the overall fuel ethanol production process, as well as on its costs, cannot be clearly established since the relationships among the different process steps inherent to these technologies are not completely known. The objective of the present thesis was to synthesize integrated process flowsheets for the biotechnological production of fuel ethanol from three types of feedstocks in such a way that these flowsheets exhibit a high technical, economic and environmental performance.

In this research, the selection, application and extension of two strategies for process synthesis aimed at the conceptual design of the fuel ethanol production process were carried out. For this, mathematical models and calculation algorithms were developed for the description of the processing steps involved in bioethanol production. In particular, a rigorous model for extractive fermentation process was developed as well as a short-cut method for its analysis. A procedure for systematic generation of alternatives using the hierarchical heuristic approach was developed and applied to the production of fuel ethanol from three types of feedstocks. The synthesis methodology, based on process modeling and simulation, emphasized the utilization of integrated processes (particularly, reaction-reaction integration processes).

The problem of synthesizing optimal technological configurations was undertaken through the formulation of a mathematical programming model of the MINLP type to be solved through a stochastic optimization procedure. A superstructure that makes use of both detailed and short-cut models was implemented. Specific calculation procedures and interfacing methods were developed. The formulated MINLP problem for the case of ethanol production from sugar cane and lignocellulosic biomass was solved using Jacaranda, an object oriented framework for automated design. The solutions found showed a high performance considering a multiobjective function involving techno-economical and environmental criteria.

The results obtained demonstrated the usefulness and potential of the proposed methodological approach for the synthesis of bioethanol production processes. This framework may be applied to other systems and synthesis problems. Finally, the results of this work allowed determining some key features of ethanol production processes to be improved in the near future.

Keywords: Fuel ethanol, process synthesis, process optimization, process integration, sugars, starch, lignocellulosic biomass

AGRADECIMIENTOS

Instituciones y Oficinas:

- Instituto Colombiano para el Desarrollo de la Ciencia y la Tecnología “Francisco José de Caldas”, Colciencias, Bogotá, Colombia, por el otorgamiento de la beca-crédito condonable en el marco del programa de apoyo a doctorados nacionales (convocatoria de 2004).
- Universidad Nacional de Colombia sede Manizales, Grupo de Investigación en Procesos Químicos, Catalíticos y Biotecnológicos, por la financiación del proyecto de tesis y el uso de sus recursos.
- Universidad de Caldas, Manizales, Colombia, por el apoyo durante el tiempo de la formación doctoral a través de la comisión de estudios.
- University College London, Department of Chemical Engineering, Londres, Reino Unido, por la oportunidad de realizar la pasantía internacional.
- Gobernación del Departamento de Caldas, Colombia, por la financiación de la construcción de la planta piloto por intermedio del proyecto ARCANO (Apropiación Rural de Competencias Agroindustriales para Nuevas Oportunidades en Caldas).
- Dirección de Investigaciones de la Universidad Nacional de Colombia sede Manizales, por el apoyo brindado para la estructuración de la propuesta de tesis doctoral.
- Coordinación Doctorado en Ingeniería - Línea de Investigación en Automática, Universidad Nacional de Colombia sede Manizales, por su apoyo durante el tiempo de la formación doctoral.
- British Council, Oficinas de Vilnius, Lituania y Londres, Reino Unido, por su generosidad durante la participación en el curso-taller internacional *Optimal Process Design - International Networking for Young Scientists* realizado en Vilnius (Lituania).

Doctores e Investigadores:

- Dr. Carlos A. Cardona, Profesor Asociado, Universidad Nacional de Colombia sede Manizales, Director de la Tesis Doctoral, por sus valiosas orientaciones y constante apoyo, además de su amistad.
- Prof. Eric S. Fraga, University College London, por su apoyo durante la realización de la pasantía internacional, así como por sus valiosas orientaciones.
- Miembros del Comité Doctoral, por su dedicación durante la evaluación tanto de la propuesta como de la tesis doctoral.

Estudiantes de Postgrado, Ingenieros y Compañeros:

- Luis F. Gutiérrez, Candidato a Doctor, por su valiosa amistad y su constante colaboración.
- Julián A. Quintero y María I. Montoya, estudiantes de Maestría.
- Jorga A. Moncada, estudiante de Maestría.
- Kelly J. Dussán, estudiante de Maestría
- Rogelio Grisales, Ingeniero Químico.
- Diana C. Cubides, estudiante de Maestría.
- Bernardo Restrepo, estudiante de Maestría.
- Franz López, Luis López y Gerónimo Matallana, estudiantes de Doctorado.

Agradecimientos Personales:

- A mi hijo Julián, quien debió compartir mi tiempo con mis estudios.
- A mi madre y hermana, por su amor y apoyo incondicional.
- A mis amigos y colegas, por el ánimo que permanentemente me infundieron.
- A mis amigas, por el necesario balance emocional.

A Dios, por brindarme la vida...

LISTADO DE PUBLICACIONES

Los resultados parciales de esta tesis han sido publicados en revistas especializadas o presentados en eventos nacionales e internacionales. La siguiente es la lista de estos trabajos:

Artículos en revistas internacionales indexadas:

1. Sánchez O.J., Cardona C.A. (2008). Trends in biotechnological production of fuel ethanol from different feedstocks. *Bioresource Technology*, 99(13): 5270-5295.
2. Quintero J.A., Montoya M.I., Sánchez O.J., Giraldo O.H., Cardona C.A. (2008). Fuel ethanol production from sugarcane and corn: Comparative analysis for a Colombian case. *Energy*, 33(3): 385-399.
3. Cardona C.A., Sánchez Ó.J. (2007). Fuel ethanol production: Process design trends and integration opportunities. *Bioresource Technology*, 98(12): 2415-2457.
4. Cardona C.A., Sánchez O.J. (2006). Energy consumption analysis of integrated flowsheets for production of fuel ethanol from lignocellulosic biomass. *Energy*, 31: 2447-2459.
5. Sánchez O.J., Cardona C.A. (2005). Producción biotecnológica de alcohol carburante I: Obtención a partir de diferentes materias primas. *Interciencia*, 30(11): 671-678.
6. Sánchez O.J., Cardona C.A. (2005). Producción biotecnológica de alcohol carburante II: Integración de procesos. *Interciencia*, 30(11): 679-686.

Artículos en revistas nacionales:

7. Quintero J.A., Montoya M.I., Sánchez O.J., Cardona C.A. (2007). Evaluación de la deshidratación de alcohol carburante mediante simulación de procesos. *Biotecnología en el Sector Agropecuario y Agroindustrial*, 5(2): 72-83.
8. Montoya M.I., Quintero J.A., Sánchez O.J., Cardona C.A. (2006). Evaluación del impacto ambiental del proceso de obtención de alcohol carburante utilizando el algoritmo de reducción de residuos. *Revista Facultad de Ingeniería*, 36: 85-95.
9. Sánchez O.J., Cardona C.A., Sánchez D.L. (2007). Análisis de ciclo de vida y su aplicación a la producción de bioetanol: Una aproximación cualitativa. *Revista Universidad EAFIT*, 43(146): 59-79.
10. Montoya M.I., Quintero J.A., Sánchez O.J., Cardona C.A. (2005). Evaluación económica del proceso de obtención de alcohol carburante a partir de caña de azúcar y maíz. *Revista Universidad EAFIT*, 41(139): 76-87.
11. Cardona C.A., Sánchez O.J., Montoya M.I., Quintero J.A. (2005). Producción de etanol carburante: material lignocelulósico una nueva alternativa. *Revista Ingeniería de Recursos Naturales y del Ambiente Eidenar*, 3: 47-55.
12. Cardona C.A., Sánchez Ó.J., Montoya M.I., Quintero J.A. (2005). Simulación de los procesos de obtención de etanol a partir de caña de azúcar y maíz. *Scientia et Technica*, 28: 187-192.

13. Cardona C.A., Sánchez O.J., Ramírez J.A., Alzate L.E. (2004). Biodegradación de residuos orgánicos de plazas de mercado. *Revista Colombiana de Biotecnología*, 6(2): 78 – 89.

Libro publicado:

14. Sánchez O.J., Cardona C.A. (2008). *Producción de Alcohol Carburante: Una Alternativa para el Desarrollo Agroindustrial*. Universidad Nacional de Colombia: Manizales. 386 p.

Capítulos de libro:

15. Cardona C.A., Gutiérrez L.F., Sánchez O.J. (2008). *Process integration: Base for energy saving* En: Bergmann D.M. (Ed.) *Energy Efficiency Research Advances*. Nova Science Publishers: Hauppauge, NY, USA, 2008, v. 1, p. 173-212.
16. Sánchez O.J., Gutiérrez L.F., Cardona C.A., Fraga E.S. (2006). *Analysis of extractive fermentation process for ethanol production using a rigorous model and a short-cut method*. En: Bogle I.D.L., Žilinskas J. (Eds.). *Computer Aided Methods in Optimal Design and Operations – Series on Computers and Operations Research*, Vol. 7. World Scientific Publishing Co.: Singapore, pp. 207-216.

Ponencias en eventos académicos internacionales:

17. Gutiérrez L.F., Sánchez O.J., Cardona C.A. (2007). Integrated production of biodiesel from palm oil using *in situ* produced bioethanol. En: *European Congress of Chemical Engineering (ECCE-6)*. Copenhagen, Dinamarca.
18. Sánchez O.J., Fraga E.S., Cardona C.A. (2006). Process synthesis for fuel ethanol production from lignocellulosic biomass using an optimization-based strategy. En: *World Renewable Energy Congress IX and Exhibition*. Florencia, Italia.
19. Sánchez O.J., Moncada J.A., Cardona C.A. (2006). Modeling and simulation of ethanol dehydration by pervaporation and energy analysis of separation schemas for fuel ethanol production. En: *17th International Congress of Chemical and Process Engineering (CHISA 2006) – 9th Conference on Process Integration, Modelling and Optimisation (PRES 2006)*. Praga, República Checa.
20. Cardona C.A., Sánchez O.J., Rossero J.I. (2006). Analysis of integrated schemas for effluent treatment during fuel ethanol production. En: *17th International Congress of Chemical and Process Engineering (CHISA 2006) – 9th Conference on Process Integration, Modelling and Optimisation (PRES 2006)*. Praga, República Checa.
21. Sánchez O.J., Gutiérrez L.F., Cardona C.A., Fraga E.S. (2006). Analysis of extractive fermentation process for ethanol production using a rigorous model and a short-cut method. En: *Optimal Process Design - International Networking for Young Scientists*. Vilnius, Lituania.
22. Grisales R., Cardona C.A., Sánchez O.J., Gutiérrez L.F. (2005). Heat integration of fermentation and recovery steps for fuel ethanol production from lignocellulosic biomass.

- En: *2nd Mercosur Congress on Chemical Engineering and 4th Mercosur Congress on Process Systems Engineering, ENPROMER 2005*. Río de Janeiro, Brasil.
23. Sánchez O.J., Cardona C.A., Cubides D.C. (2005). Modeling of simultaneous saccharification and fermentation process coupled with pervaporation for fuel ethanol production. En: *2nd Mercosur Congress on Chemical Engineering and 4th Mercosur Congress on Process Systems Engineering*. Río de Janeiro, Brasil.
24. Cardona C.A., Sánchez O.J., Montoya M.I., Quintero J.A. (2005). Analysis of fuel ethanol production processes using lignocellulosic biomass and starch as feedstocks. En: *7th World Congress of Chemical Engineering*. Glasgow, Escocia, Reino Unido.
25. Cardona C.A., Sánchez O.J., Quintero J.A., Montoya M.I. (2005). Producción de combustibles a partir de biomasa: Evaluación de la producción de bioetanol a partir de diferentes materias primas y su integración en la cadena de biocombustibles. En: *4^{ta} Conferencia Internacional de Energía Renovable, Ahorro de Energía y Educación Energética (CETER)*. Varadero, Cuba.
26. Gutiérrez L.F., Sánchez O.J., Cardona C.A. (2005). Modeling of batch extractive fermentation for the fuel ethanol production. En: *8th Conference on Process Integration, Modelling and Optimisation for Energy Saving and Pollution Reduction, PRES 2005*. Giardini Naxos, Italia.
27. Cardona C.A., Sánchez O.J. (2004). Analysis of integrated flow sheets for biotechnological production of fuel ethanol. En: *7th Conference on Process Integration, Modelling and Optimisation for Energy Saving and Pollution Reduction (PRES 2004) – 16th International Congress of Chemical and Process Engineering (CHISA 2004)*. Praga, República Checa.

Ponencias en eventos académicos nacionales:

28. Sánchez Ó.J., Cardona C.A., Fraga E.S. (2007). Diseño de procesos biotecnológicos empleando una estrategia basada en optimización: aplicación preliminar en la producción de bioetanol. En: *III Simposio sobre Biofábricas*. Medellín.
29. Restrepo J.B., Sánchez O.J., Olivar G., Cardona C.A. (2007). Análisis de estabilidad de la fermentación continua para la producción de alcohol carburante. En: *XXIV Congreso Colombiano de Ingeniería Química*. Cali.
30. Aya W.A., Cardona C.A., Pineda J.C., Ballesteros L.F., Sánchez O.J. (2006). Aplicaciones de la ingeniería de procesos en el diseño de procesos agroindustriales. En: *II Congreso Internacional Diseño de Procesos Químicos y Biotecnológicos*. Medellín.
31. Gutiérrez L.F., Cardona C.A., Sánchez O.J. (2006). Teoría y diseño de procesos de fermentación extractiva. En: *II Congreso Internacional Diseño de Procesos Químicos y Biotecnológicos*. Medellín.
32. Aya W.A., Pineda J.C., Sánchez O.J., Cardona C.A. (2005). Análisis comparativo de diferentes materias primas amiláceas para la obtención de alcohol carburante. En: *XXIII Congreso Colombiano de Ingeniería Química*. Manizales.

33. Cardona C.A., Sánchez O.J. (2005). Participación de la Ingeniería Química en las Cadenas Agroindustriales Colombianas. En: *XXIII Congreso Colombiano de Ingeniería Química*. Manizales.
34. Montoya M.I., Quintero J.A., Sánchez O.J., Cardona C.A. (2005). Efecto del esquema de separación de producto en la producción biotecnológica de alcohol carburante. En: *II Simposio sobre Biofábricas*. Medellín.

TABLA DE CONTENIDO

1. Introducción	1
1.1. Campo de Aplicación y Motivación.....	1
1.2. Objetivo de la Tesis.....	5
1.3. Estructura de la Tesis	6
2. Producción Biotecnológica de Alcohol Carburante	8
2.1. Bioetanol como Alcohol Carburante	8
2.1.1. Ventajas del etanol como aditivo de la gasolina	9
2.1.2. Desventajas del etanol como aditivo de la gasolina	11
2.2. Producción de Alcohol Carburante	13
2.2.1. Microorganismos productores de etanol	14
2.2.2. Producción de etanol a partir de azúcares	17
2.2.3. Producción de etanol a partir de almidón	20
2.2.4. Producción de etanol a partir de biomasa lignocelulósica.....	22
2.2.5. Separación y deshidratación de etanol	27
2.2.6. Tratamiento de efluentes	30
2.3. Consideraciones Finales	33
2.4. Referencias	34
3. Ingeniería de Procesos de Producción de Bioetanol y Oportunidades de Integración	40
3.1. Evaluación de Materias Primas	41
3.1.1. Materiales ricos en sacarosa	41
3.1.2. Materiales amiláceos	42
3.1.3. Materiales lignocelulósicos	42
3.2. Esquemas Tecnológicos para la Producción de Etileno a partir de Biomasa	43
3.3. Análisis de Procesos de Obtención de Etileno	47
3.3.1. Modelamiento y simulación	47
3.3.2. Dinámica de la fermentación alcohólica	50
3.4. Cogeneración y co-productos	52
3.4.1. Conversión térmica de la biomasa.....	52
3.4.2. Co-productos actuales y potenciales	53
3.5. Integración Reacción-Reacción.....	54
3.6. Integración Reacción-Separación	59
3.7. Integración Separación-Separación	62
3.8. Integración Energética.....	63
3.9. Consideraciones Finales	63
3.10. Referencias	64
4. Principales Tendencias en la Síntesis de Procesos.....	68
4.1. Diseño Conceptual de Procesos	68

4.2.	Síntesis de Procesos basada en Conocimiento	71
4.2.1.	Modificación evolutiva.....	72
4.2.2.	Descomposición jerárquica	72
4.2.3.	Diseño dirigido a fenómenos.....	73
4.2.4.	Enfoque basado en conflictos.....	74
4.2.5.	Síntesis de procesos basada en termodinámica	75
4.2.6.	Análisis de la estática	75
4.3.	Síntesis de procesos basada en optimización	76
4.3.1.	Aspectos matemáticos	77
4.3.2.	Superestructuras	80
4.3.3.	Métodos híbridos.....	81
4.4.	Consideraciones Finales	81
4.5.	Referencias	82
5.	Metodología	84
5.1.	Análisis de Procesos.....	84
5.1.1.	Materias primas	84
5.1.2.	Tipos de modelos de fermentación e hidrólisis	85
5.1.3.	Tipos de modelos de separación.....	86
5.2.	Síntesis de Procesos basada en Conocimiento	86
5.2.1.	Límites del sistema estudiado.....	87
5.2.2.	Procedimiento de descomposición	87
5.3.	Síntesis de Procesos basada en Optimización	90
5.3.1.	Límites del sistema estudiado.....	91
5.3.2.	Formulación y Solución del Problema de Programación Matemática	91
5.4.	Evaluación Económica y Ambiental Combinada.....	92
5.5.	Referencias	94
6.	Ánalisis de Procesos.....	96
6.1.	Fermentación Alcohólica a partir de Glucosa	97
6.2.	Co-fermentación de Hexosas y Pentosas.....	101
6.3.	Hidrólisis de Celulosa	102
6.4.	SFS y SCFS de Celulosa	103
6.5.	Co-Fermentación Extractiva.....	104
6.6.	Deshidratación por Pervaporación	116
6.7.	SFS acopladas a Pervaporación.....	124
6.8.	Esquemas de Deshidratación basados en Destilación	126
6.8.1.	Procedimiento de simulación	127
6.8.2.	Destilación por cambio de presión	129
6.8.3.	Destilación azeotrópica	129
6.8.4.	Destilación extractiva.....	133

6.9.	Deshidratación por Adsorción con Tamices Moleculares.....	135
6.10.	Consideraciones Finales	139
6.11.	Referencias	140
7.	Síntesis de Procesos basada en Conocimiento	143
7.1.	Descomposición Jerárquica para la Síntesis de Procesos de Producción de Etanol a partir de Caña de Azúcar	143
7.1.1.	Niveles 1 y 2 del Procedimiento de Síntesis	143
7.1.2.	Nivel 3: Síntesis del Sistema de Reacción	145
7.1.3.	Nivel 4: Sistema de Separación.....	151
7.1.4.	Nivel 5: Sistema de Tratamiento de Efluentes	153
7.1.5.	Nivel 6: Integración de Calor	157
7.2.	Síntesis de Procesos Integrados para la Producción de Etanol a partir de Biomasa Lignocelulósica	161
7.3.	Síntesis de Procesos para la Producción de Etanol a partir de Almidón	167
7.4.	Consideraciones Finales	172
7.5.	Referencias	172
8.	Síntesis de Procesos basada en Optimización	174
8.1.	Síntesis de una Configuración Óptima para la Producción de Etanol a partir de Caña de Azúcar.....	174
8.1.2.	Particularidades del Problema de MINLP	175
8.1.3.	Resultados	177
8.2.	Síntesis de una Configuración Óptima para la Producción de Etanol a partir de Biomasa Lignocelulósica	181
8.2.1.	Superestructura y Particularidades del Problema de MINLP	182
8.2.2.	Resultados	184
8.3.	Consideraciones Finales	185
8.4.	Referencias	186
9.	Transferencia Tecnológica	188
9.1.	Consideraciones generales	188
9.2.	Planta Piloto	189
9.3.	Puesta en Marcha de la Planta Piloto	193
9.4.	Apropiación Social del Conocimiento.....	196
10.	Conclusiones	199
10.1.	Contribuciones de la Tesis	199
10.2.	Recomendaciones.....	202
10.3.	Trabajo Futuro.....	202
10.4.	Referencias	205
	ANEXOS.....	207

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1. Rutas de procesamiento potenciales para la conversión de tres materias primas en alcohol carburante.....	5
Figura 2.1. Diagrama esquemático del proceso de pretratamiento de la biomasa lignocelulósica.....	23
Figura 2.2. Esquema general del proceso de producción de alcohol carburante a partir de materiales lignocelulósicos por HFS.....	25
Figura 3.1. Algunas configuraciones propuestas para la producción de etanol a partir de biomasa.....	44
Figura 3.2. Algunas configuraciones propuestas para la producción de etanol a partir de biomasa.....	46
Figura 3.3. Posibilidades para la integración de procesos de reacción-reacción en la producción de alcohol carburante a partir de almidón.....	55
Figura 3.4. Posibilidades para la integración de procesos de reacción-reacción en la producción de alcohol carburante a partir de biomasa lignocelulósica.....	57
Figura 3.5. Esquema conceptual del bioprocесamiento consolidado para la conversión de biomasa lignocelulósica en etanol.....	59
Figura 4.1. Descomposición jerárquica de acuerdo al “diagrama de cebolla”.....	74
Figura 4.2. Diagrama conceptual de uno de los algoritmos más utilizados para la síntesis de procesos basada en optimización.....	78
Figura 5.1. Diagrama esquemático de los sistemas involucrados en la producción de alcohol carburante considerando el ciclo de vida del proceso productivo.....	87
Figura 5.2. Etapas de la síntesis de procesos basada en conocimiento.....	88
Figura 5.3. Árbol de síntesis basado en la estrategia de <i>primero a lo ancho</i>	89
Figura 5.4. Etapas de la síntesis de procesos basada en optimización.....	92
Figura 5.5. Estructura jerárquica analítica (AHP) empleada para el análisis multiobjetivo de las configuraciones de proceso.....	93
Figura 6.1. Esquema seleccionado para la descripción del proceso de sacarificación y fermentación simultáneas de la celulosa.....	103
Figura 6.2. Diagrama simplificado del proceso de fermentación con remoción de etanol mediante extracción líquida.....	104
Figura 6.3. Representación esquemática de la co-fermentación extractiva continua para la producción de etanol.....	105
Figura 6.4. Algoritmo de solución para el cálculo del proceso de (co-)fermentación extractiva.....	107
Figura 6.5. Datos experimentales del equilibrio líquido-líquido para el sistema agua-etanol- <i>n</i> -dodecanol.....	108

Figura 6.6. Equilibrio líquido-líquido para el sistema agua-etanol- <i>n</i> -dodecanol calculado a partir de diferentes modelos de actividad	109
Figura 6.7. Co-fermentación extractiva continua empleando <i>n</i> -dodecanol como agente extractivo..	110
Figura 6.8. Efecto de la relación de los caudales de alimentación de solvente y de medio de cultivo (<i>R</i>) sobre el desempeño de la co-fermentación extractiva continua.....	110
Figura 6.9. Representación de la fermentación extractiva.....	113
Figura 6.10. Representación del proceso de fermentación extractiva para diferentes concentraciones de azúcares.	114
Figura 6.11. Representación del modelo de solución-difusión para el proceso de pervaporación.....	117
Figura 6.12. Esquema de la operación de pervaporación.....	119
Figura 6.13. Representación esquemática de un módulo de pervaporación.....	120
Figura 6.14. Algoritmo para el cálculo del proceso de deshidratación de etanol por pervaporación.....	122
Figura 6.15. Cambio de la fracción molar de agua (a) y etanol (b) en la corriente de retenido a lo largo de la membrana de fibra hueca para el primer módulo	123
Figura 6.16. Variación de la fracción molar de agua (a) y etanol (b) en las corrientes de retenido en dependencia del número de módulos en serie (secciones)	124
Figura 6.17. Esquema del proceso integrado de sacarificación y fermentación simultáneas de celulosa acopladas a una unidad de pervaporación.....	125
Figura 6.18. Esquema tecnológico para la separación y deshidratación de etanol por destilación azeotrópica usando benceno como arrastrador.	130
Figura 6.19. Diagrama ternario del equilibrio vapor-líquido-líquido para el sistema etanol-agua-benceno a 1 atm de presión.	132
Figura 6.20. Esquema tecnológico para la separación y deshidratación de etanol por destilación extractiva usando etilenglicol como disolvente.	134
Figura 6.21. Diagrama ternario del equilibrio vapor-líquido para el sistema etanol-agua-etilenglicol a 1 atm de presión.	135
Figura 6.22. Esquema tecnológico para la separación y deshidratación de etanol por adsorción usando tamices moleculares.....	136
Figura 6.23. Diagrama de equilibrio de la mezcla etanol-agua con tamices moleculares de 3 y 4 Å.....	137
Figura 7.1. Estructura de entrada-salida del proceso de obtención de etanol a partir de caña de azúcar (nivel 2 del procedimiento de descomposición).	144
Figura 7.2. Configuración inicial (caso base) en el nivel 3 del procedimiento de síntesis (sistema de reacción).....	147
Figura 7.3. Impactos ambientales potenciales de salida por masa de producto (etanol anhidro) para cinco configuraciones del proceso de producción de alcohol carburante	

en el nivel 3 del procedimiento de síntesis de acuerdo a diferentes categorías de impacto.....	150
Figura 7.4. Configuración con mejor desempeño en el nivel 3 (sistema de reacción).....	151
Figura 7.5. Estructura del sistema de reacción y separación para la producción de alcohol carburante a partir de caña de azúcar (nivel 4).	152
Figura 7.6. Impactos ambientales potenciales de salida por masa de producto (etanol anhidro) para cinco configuraciones del proceso de producción de alcohol carburante en el nivel 4 (sistema de separación) del procedimiento de síntesis de acuerdo a diferentes categorías de impacto.....	154
Figura 7.7. Configuración con mejor desempeño en el nivel 4 (sistema de separación).....	155
Figura 7.8. Impactos ambientales potenciales de salida por masa de producto (etanol anhidro) para cinco configuraciones del proceso de producción de alcohol carburante en el nivel 5 (tratamiento de efluentes) del procedimiento de síntesis de acuerdo a diferentes categorías de impacto.....	157
Figura 7.9. Configuración con mejor desempeño en el nivel 5 (tratamiento de efluentes).....	158
Figura 7.10. Impactos ambientales potenciales de salida por masa de producto (etanol anhidro) para cinco configuraciones del proceso de producción de alcohol carburante en el nivel 6 (integración energética) del procedimiento de síntesis de acuerdo a diferentes categorías de impacto.....	161
Figura 7.11. Esquema tecnológico simplificado de la producción de alcohol carburante a partir de caña de azúcar sintetizado mediante el procedimiento de descomposición jerárquica.	162
Figura 7.12. Diagrama del proceso de producción de alcohol carburante a partir de biomasa lignocelulósica (caso base).....	164
Figura 7.13. Esquema tecnológico integrado del proceso de obtención de alcohol carburante a partir de biomasa lignocelulósica con recirculación de corrientes acuosas.....	165
Figura 7.14. Representación del balance de calor del proceso de producción de etanol a partir de biomasa lignocelulósica mediante las curvas compuestas calientes y frías para una diferencia de temperaturas mínima de 5°C.	167
Figura 7.15. Fragmento del esquema tecnológico de la producción de alcohol carburante a partir de bagazo de caña aplicando el principio de la integración térmica.....	168
Figura 7.16. Esquema tecnológico simplificado de la producción de alcohol carburante a partir de bagazo de caña.....	169
Figura 7.17. Esquema tecnológico integrado de la producción de alcohol carburante a partir de yuca fresca sintetizado mediante el procedimiento de descomposición jerárquica.....	170
Figura 7.18. Esquema tecnológico integrado de la producción de alcohol carburante a partir de maíz por la tecnología de molienda en seco.....	171
Figura 8.1. Superestructura de las secciones de transformación biológica y deshidratación para la producción de bioetanol a partir de caña de azúcar.....	177

Figura 8.2. Gráfica del valor presente neto (NPV) vs. el impacto ambiental potencial (PEI) para la producción de alcohol carburante a partir de caña de azúcar.....	178
Figura 8.3. Gráfica del valor presente neto (NPV) vs. el impacto ambiental potencial (PEI) para la producción de alcohol carburante a partir de caña de azúcar.....	179
Figura 8.4. Gráfica del valor presente neto (NPV) vs. el impacto ambiental potencial (PEI) para la producción de alcohol carburante a partir de caña de azúcar.....	180
Figura 8.5. Superestructura de las etapas de transformación biológica y separación para la producción de alcohol carburante a partir de biomasa.....	183
Figura 9.1. Vista general de la planta piloto para la producción de alcohol carburante (fase I).	190
Figura 9.2. Inicio de la operación del sistema de fermentación.	190
Figura 9.3. Vista frontal del sistema de agitación del fermentador y del generador de vapor.	191
Figura 9.4. Detalles de la columna de destilación empacada.	191
Figura 9.5. Rehervidor de la columna de destilación.	192
Figura 9.6. Unidad de deshidratación de etanol por adsorción.	193
Figura 9.7. Condensador del producto.	195
Figura 9.8. Detalle del traslado de la unidad de separación y deshidratación a las instalaciones del colegio agropecuario Docente Obispo de Supía (Caldas).	197
Figura 9.9. Capacitación de los estudiantes del colegio agropecuario Docente Obispo del municipio de Supía (Caldas).	198
Figura 10.1. Ruta de procesamiento recomendada para la producción de alcohol carburante a partir de caña de azúcar.....	204
Figura 10.2. Ruta de procesamiento recomendada para la producción de alcohol carburante a partir de yuca.	205
Figura 10.3. Ruta de procesamiento recomendada para la producción de alcohol carburante a partir de bagazo de caña.....	206

LISTA DE TABLAS

Tabla 1.1. Algunas opciones tecnológicas para la realización de las diferentes etapas involucradas en la producción de alcohol carburante a partir de caña de azúcar.....	2
Tabla 1.2. Algunas opciones tecnológicas para la realización de las diferentes etapas involucradas en la producción de alcohol carburante a partir de yuca.....	3
Tabla 1.3. Algunas opciones tecnológicas para la realización de las diferentes etapas involucradas en la producción de alcohol carburante a partir de yuca.....	4
Tabla 2.1. Reducción de emisiones contaminantes en dos diferentes mezclas de etanol-gasolina.....	10
Tabla 2.2. Programas para la utilización de alcohol carburante en varios países.....	13
Tabla 2.3. Producción mundial de alcohol etílico (en millones de litros).....	15
Tabla 2.4. Indicadores de algunos procesos para la producción de etanol a partir de melazas de caña de azúcar empleando <i>Saccharomyces cerevisiae</i>	18
Tabla 2.5. Principales características de las vinazas generadas en varios procesos de producción de etanol.....	32
Tabla 4.1. Ciclo de vida de un proceso industrial	69
Tabla 6.1. Número de modelos matemáticos incluidos durante el análisis de procesos de producción de alcohol carburante	96
Tabla 6.2. Modelos cinéticos preseleccionados para la descripción del crecimiento celular en fermentaciones alcohólicas empleando medios ricos en glucosa.	98
Tabla 6.3. Valores de los parámetros cinéticos en los modelos de fermentación seleccionados para dos microorganismos.	99
Tabla 6.4. Influencia de la concentración de azúcares en la corriente acuosa de alimentación de medio de cultivo sobre el desempeño de la co-fermentación alcohólica extractiva empleando <i>n</i> -dodecanol como solvente.	111
Tabla 6.5. Resultados óptimos de las variables manipuladas calculados por GAMS y valores correspondientes calculados por el software ModELL-R.....	115
Tabla 6.6. Cálculo de una unidad de pervaporación para la deshidratación de etanol.....	123
Tabla 6.7. Productividades y rendimientos de etanol para diferentes configuraciones del proceso de obtención de bioetanol empleando una suspensión de celulosa como materia prima.	126
Tabla 6.8. Composición de la corriente de alimentación a la etapa de separación.	127
Tabla 6.9. Consumo energético requerido en las etapas de separación y deshidratación de etanol para diferentes tecnologías de purificación de alcohol carburante.....	129
Tabla 6.10. Comparación de los costos de operación y de capital para diferentes tecnologías de deshidratación de etanol.....	130
Tabla 6.11. Composición de la corriente de producto obtenida para diferentes tecnologías de deshidratación de etanol.....	133

Tabla 7.1. Comparación técnica, económica y ambiental de diferentes configuraciones para la producción de alcohol carburante a partir de caña de azúcar en el nivel 3 del procedimiento de síntesis (sistema de reacción)	146
Tabla 7.2. Comparación técnica, económica y ambiental de diferentes configuraciones para la producción de alcohol carburante a partir de caña de azúcar en el nivel 4 del procedimiento de síntesis (sistema de separación).....	153
Tabla 7.3. Comparación técnica, económica y ambiental de diferentes configuraciones para la producción de alcohol carburante a partir de caña de azúcar en el nivel 5 del procedimiento de síntesis (tratamiento de efluentes).	156
Tabla 7.4. Comparación técnica, económica y ambiental de diferentes configuraciones para la producción de alcohol carburante a partir de caña de azúcar en el nivel 6 del procedimiento de síntesis (integración energética).	159
Tabla 7.5. Principales emisiones atmosféricas del sistema de cogeneración empleando bagazo de caña.	160
Tabla 7.6. Configuraciones analizadas durante el procedimiento de síntesis de procesos de producción de etanol a partir de biomasa lignocelulósica.	163
Tabla 7.7. Comparación de las configuraciones simuladas según su consumo energético.....	163
Tabla 7.8. Comparación de dos procesos para la obtención de alcohol carburante a partir de dos materias primas amiláceas mediante configuraciones tecnológicas basadas en el proceso de SFS.....	172
Tabla 8.1. Resultados del algoritmo MINLP para la síntesis de procesos de producción de alcohol carburante a partir de biomasa lignocelulósica empleando el paquete <i>Jacaranda</i>	187
Tabla 9.1. Equipos diseñados y construidos a nivel de planta piloto para la producción de alcohol carburante a partir de caña de azúcar.	189
Tabla 9.2. Resultados preliminares de la puesta en operación de la planta piloto para la producción de alcohol carburante a partir de caña de azúcar.....	194
Tabla 10.1. Comparación de algunos indicadores de diferentes procesos integrados para esquemas tecnológicos reportados en la literatura y en la presente tesis.	201
Tabla 10.2. Configuraciones recomendadas al sector productivo para la producción de alcohol carburante a partir de tres materias primas colombianas.	203

LISTA DE ANEXOS

- Anexo I. Métodos de Pretratamiento de la Biomasa Lignocelulósica.
- Anexo II. Intensificación de Procesos mediante Integración Reacción-Reacción para la Producción de Bioetanol.
- Anexo III. Intensificación de Procesos mediante Integración Reacción-Separación para la Producción de Bioetanol.
- Anexo IV. Datos de entrada para la evaluación económica en Aspen Icarus Process Evaluator.
- Anexo V. Modelos Matemáticos de las Cinéticas de Algunos Procesos Biológicos.

1. Introducción

1.1. Campo de Aplicación y Motivación

La producción de alcohol carburante ha cobrado gran vigencia en la actualidad, a pesar de que desde hace más de 25 años el alcohol etílico se emplea a gran escala como fuente renovable de energía en algunos países. Este proceso es objeto de investigación en muchos centros de desarrollo tecnológico, empresas y universidades de todo el mundo con el objetivo de mejorar su eficiencia técnica, sus indicadores económicos y su desempeño ambiental. La expedición en Colombia de la Ley 693 de septiembre de 2001 obliga a oxigenar en un 10% la gasolina con alcohol anhidro en ciudades con una población mayor de 500.000 habitantes, lo que ha enfrentado al país a la producción biotecnológica a gran escala de alcohol carburante (bioetanol). A pesar de que se han desarrollado algunas tecnologías de obtención de bioetanol en diferentes países, el proceso dista mucho de ser efectivo desde el punto de vista técnico, económico y ambiental. Asimismo no se conocen completamente las relaciones entre las diferentes etapas del proceso inherentes a las diferentes tecnologías desarrolladas o propuestas. Adicionalmente y dada la gran variedad de materiales a partir de los cuales se puede producir este biocombustible, se requiere de la evaluación comparativa de los principales tipos de materias primas para conocer su impacto sobre el proceso global de producción. En el caso particular de Colombia, nuestro país presenta vastos recursos de biomasa que son y pueden servir de materia prima para la producción de etanol y que están representados por importantes plantaciones de caña de azúcar y caña panelera, de productos agrícolas con alto contenido de almidón como la Yuca, el sorgo, la papa e inclusive el maíz, y de una ingente cantidad de materiales lignocelulósicos como diferentes residuos agrícolas, agroindustriales, industriales y residuos sólidos urbanos, entre otros.

El empleo a gran escala del alcohol carburante indudablemente jalonará el desarrollo científico y tecnológico del país en el campo de los biocombustibles aún en el caso de que los principales proyectos de producción de alcohol carburante contemplen la adquisición de tecnología “llave en mano”. Una vez instalada la tecnología en el país se generan nuevos retos como el aumento de la productividad y el mejoramiento de las características de las diferentes variedades de cultivos empleados como materia prima, el aumento de la eficiencia de los procesos, la disminución del impacto ambiental de los residuos generados en las nuevas plantas, entre otros. Estas nuevas directrices de investigación y desarrollo pueden ser abordadas por el sector científico y la ingeniería nacionales con lo que se fortalecerá su capacidad de proponer respuestas a los problemas del sector productivo del país.

Existe un muy escaso número de trabajos en la literatura disponible donde se reporte un esquema tecnológico integrado para la producción de alcohol carburante que haya sido diseñado con base en la comparación global tanto de tecnologías convencionales como en desarrollo. Adicionalmente, no se conoce un procedimiento de síntesis de procesos aplicado a la producción de alcohol carburante que basado en la citada comparación posibilite la selección de un esquema tecnológico adecuado de alto desempeño atendiendo a criterios técnicos, económicos y ambientales considerando diferentes materias primas. Se hace por tanto necesario seleccionar esquemas tecnológicos adecuados de alto desempeño para la producción de bioetanol atendiendo a criterios técnicos, económicos y ambientales. Con base en este problema formulado, en la presente disertación se realizó la síntesis de procesos para la producción de alcohol carburante a partir de diferentes materias primas colombianas.

Este trabajo estuvo motivado por el interés de seleccionar configuraciones tecnológicas de alta eficiencia técnica, económica y ambiental considerando el inicio del programa de oxigenación de la gasolina con alcohol anhidro en Colombia, la reciente entrada en operación de cinco destilerías para la producción de alcohol carburante vinculadas al sector azucarero, los estudios de factibilidad para el montaje de nuevas plantas de producción de bioetanol empleando diferentes materias primas y las posibilidades que se abren a la ingeniería nacional de brindar respuestas a los retos que en diseño, operación y control, implica el desarrollo del sector de los biocombustibles en Colombia. Estratégicamente es necesario crear y consolidar, por tanto, una plataforma tecnológica nacional que apoye la naciente industria de los biocombustibles en nuestro país. Asimismo, desde una perspectiva académica, la aplicación y desarrollo de nuevas metodologías y enfoques de diseño conceptual de procesos de obtención de bioetanol como los presentados en esta tesis, revisten especial interés a nivel internacional como se evidencia en los resultados preliminares publicados en revistas especializadas y presentados en eventos realizados en diferentes partes del mundo.

Tabla 1.1. Algunas opciones tecnológicas para la realización de las diferentes etapas involucradas en la producción de alcohol carburante a partir de caña de azúcar.

<i>Etapa</i>	<i>Pretratamiento</i>	<i>Reacción</i>	<i>Separación</i>	<i>Tratamiento de efluentes</i>
No. de opciones	4	4	6	5
Posibilidades	Jugo crudo Jugo concentrado Hidrólisis ácida del jugo Hidrólisis enzimática del jugo	<i>Saccharomyces cerevisiae</i> <i>Zymomonas mobilis</i> Cascada de CSTR en serie Recirculación de células	Destilación por cambio de presión Destilación azeotrópica Destilación extractiva Adsorción con tamices moleculares Pervaporación Fermentación extractiva	Reciclaje de vinazas Evaporación de vinazas Incineración de vinazas Digestión anaeróbica Cogeneración

La producción de alcohol carburante es un proceso complejo que no está completamente desarrollado aún en el caso de las tecnologías más maduras como la transformación de la caña de azúcar o el maíz en etanol. Existe una gran variedad de opciones tecnológicas en cada una de las etapas requeridas para la producción de bioetanol que representan una importante variedad de posibilidades que deben ser evaluadas no sólo desde el punto de vista económico, sino tomando en cuenta consideraciones ambientales. En la Tabla 1.1 se presentan algunas de las posibilidades más relevantes para la realización de las diferentes etapas involucradas en la producción de etanol a partir del jugo de caña de azúcar, una de las materias primas más perspectivas para los nuevos proyectos de obtención de alcohol carburante en Colombia. Asimismo, en la Tabla 1.2 se consignan varias opciones tecnológicas para el proceso que emplea yuca como materia prima en la producción de etanol, mientras que en la Tabla 1.3 se hace lo propio para el caso del bagazo de caña de azúcar, un material lignocelulósico de amplia disponibilidad en la agroindustria del azúcar. Justamente estas materias primas son las seleccionadas en este trabajo como las de mayor potencial para el diseño conceptual de procesos de obtención de alcohol carburante con alto desempeño tecnoeconómico y ambiental. La información de estas tablas evidencia la gran diversidad de rutas tecnológicas que se pueden implementar para la producción de etanol lo cual se ilustra esquemáticamente en la Figura 1.1. Se hace necesario entonces aplicar un procedimiento de análisis y rastreo de estas rutas de procesamiento para determinar las más adecuadas en las condiciones de nuestro país, es decir, realizar la síntesis de procesos para el caso del alcohol carburante.

Tabla 1.2. Algunas opciones tecnológicas para la realización de las diferentes etapas involucradas en la producción de alcohol carburante a partir de yuca.

<i>Etapa</i>	<i>Pretratamiento</i>	<i>Reacción</i>	<i>Separación</i>	<i>Tratamiento de efluentes</i>
No. de opciones	2	6	6	5
Posibilidades				
Raíces frescas	<i>Saccharomyces cerevisiae</i>	Destilación por cambio de presión	Reciclaje de vinazas	
Trozos secos	<i>Zymomonas mobilis</i> Cascada de CSTR en serie Recirculación de células HFS SFS	Destilación azeotrópica Destilación extractiva Adsorción con tamices moleculares Pervaporación Fermentación extractiva	Destilación extractiva Incineración de vinazas Digestión anaeróbica Cogeneración Secado de residuos sólidos	Evaporación de vinazas

HFS - hidrólisis y fermentación separadas, SFS – sacarificación y fermentación simultáneas

En la presente tesis se emplearon herramientas modernas de Ingeniería de Procesos así como dos enfoques para llevar a cabo la síntesis de procesos de producción de alcohol carburante en

las condiciones de Colombia, un país con vastos recursos de biomasa. En particular, se empleó una estrategia de síntesis de procesos basada en conocimiento con base en el modelamiento matemático y la simulación de diferentes esquemas tecnológicos. Adicionalmente se aplicó, por primera vez de acuerdo a la literatura disponible, una estrategia de síntesis de procesos basada en optimización a la producción de alcohol carburante lo que implicó la solución de un problema del tipo MINLP mediante un algoritmo evolutivo. De esta manera, esta tesis se enmarca en el ámbito del diseño conceptual de procesos biotecnológicos para la producción de biocombustibles. Esta tesis proporciona un marco global de síntesis de procesos para apoyar la búsqueda de las soluciones óptimas; asimismo este trabajo hace patente que los conceptos, actividades y tareas de la síntesis de procesos se pueden modelar y abordar de una manera creativa y rigurosa empleando la metodología empleada para el caso de procesos biotecnológicos.

Tabla 1.3. Algunas opciones tecnológicas para la realización de las diferentes etapas involucradas en la producción de alcohol carburante a partir de yuca.

<i>Etapa</i>	<i>Pretratamiento</i>	<i>Reacción</i>	<i>Separación</i>	<i>Tratamiento de efluentes</i>
No. de opciones	10	6	6	5
Posibilidades				
Ácido diluido	<i>Saccharomyces cerevisiae</i>	Destilación por cambio de presión	Reciclaje de vinazas	
Explosión a vapor	<i>Zymomonas mobilis</i>	Destilación azeotrópica	Evaporación de vinazas	
Hidrólisis alcalina	HFS	Destilación extractiva	Incineración de vinazas	
Agua líquida caliente	SFS	Adsorción con tamices moleculares	Digestión anaeróbica	
Solventes	SCFS	Pervaporación	Cogeneración	
...		Fermentación extractiva	Secado de residuos sólidos	
		SFS acoplada con pervaporación		

HFS - hidrólisis y fermentación separadas, SFS – sacarificación y fermentación simultáneas, SCFS – sacarificación y co-fermentación simultáneas

Este trabajo fue realizado entre los años 2004 y 2007 en el Grupo de Investigación en Procesos Químicos, Catalíticos y Biotecnológicos del Departamento de Ingeniería Química de la Universidad Nacional de Colombia sede Manizales y en las Plantas Piloto de Biotecnología y Agroindustria de la misma universidad. Asimismo, el trabajo de investigación se realizó en forma parcial durante una estancia académica en el Computer Aided Process Engineering Group del Departamento de Ingeniería Química del University College London (Reino Unido) en el primer semestre de 2006. Para el desarrollo del presente trabajo de investigación se contó con el apoyo financiero del Instituto Colombiano para el Desarrollo de la Ciencia y la Tecnología (Colciencias), de la Universidad Nacional de Colombia sede Manizales y de la Universidad de Caldas.

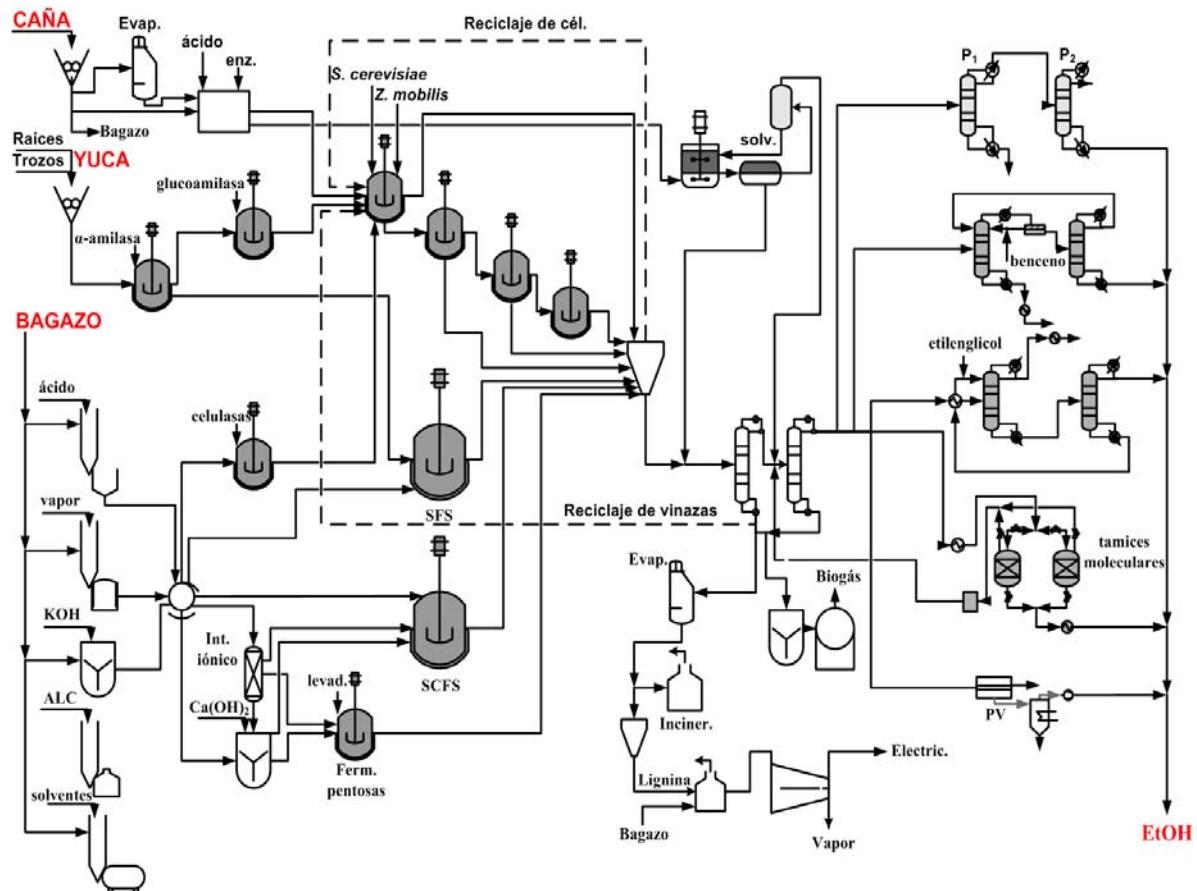


Figura 1.1. Rutas de procesamiento potenciales para la conversión de tres materias primas en alcohol carburante.

1.2. Objetivo de la Tesis

El objetivo de la presente tesis consistió en sintetizar esquemas tecnológicos integrados para la producción biotecnológica de alcohol carburante a partir de tres tipos de materia prima de tal forma que presenten un alto desempeño técnico, económico y ambiental. De esta manera, esta investigación implicó la selección, aplicación y extensión de dos estrategias de síntesis de procesos orientadas al diseño conceptual del proceso de producción de alcohol carburante, lo que conllevó al desarrollo y aplicación de una metodología para la síntesis de procesos en el caso del mencionado biocombustible, la cual es aplicable a otros procesos biotecnológicos.

Para tal fin, se requirió generar y analizar un conjunto de esquemas tecnológicos para la producción biotecnológica de alcohol carburante a partir de tres materias primas colombianas

representativas de los tres principales tipos de materias primas empleadas para la obtención de bioetanol (azúcares, almidón y biomasa lignocelulósica). Tal generación de configuraciones tecnológicas consideró las posibilidades que brinda la integración de procesos, así como diferentes alternativas que involucran tecnologías convencionales ya maduras y algunas con las mayores posibilidades de implementación a corto plazo. Los esquemas generados se analizaron mediante modelamiento y simulación de procesos.

Lo anterior condujo a la necesidad de seleccionar las mejores configuraciones tecnológicas de proceso para la producción de alcohol carburante. Para ello se desarrolló un procedimiento basado en una evaluación que respondió a criterios técnicos, económicos y ambientales a fin de seleccionar los esquemas tecnológicos que presentaran un alto desempeño dentro de las configuraciones planteadas.

1.3. Estructura de la Tesis

El material contenido en los capítulos que conforman el presente documento permite abordar y dar respuesta a los principales tópicos de investigación de la tesis:

¿Qué estrategia utilizar para llevar a cabo la síntesis de procesos integrados de alto desempeño para la producción de alcohol carburante?

¿Cómo generar y evaluar alternativas de esquemas tecnológicos potenciales con un alto desempeño de acuerdo a los criterios definidos?

¿Cuál es el nivel de análisis necesario del objeto de estudio para resolver el problema planteado y cómo alcanzarlo?

¿Cómo resolver los problemas planteados?

Las respuestas a estas preguntas se exploran siguiendo un procedimiento que responde a la estructura del presente trabajo y que se relaciona a continuación. La tesis consiste de diez capítulos. La primera parte está dedicada al reconocimiento del campo de aplicación y la formulación del problema de investigación, así como a la motivación y objetivos de la tesis. Estos aspectos se tratan en el primer capítulo. La siguiente parte se desarrolla en los siguientes tres capítulos y corresponde a la comprensión del objeto de estudio y de los enfoques propuestos para resolver el problema planteado. En los capítulos dos y tres se proporciona un resumen del estado del arte de la producción biotecnológica de alcohol carburante haciendo énfasis en las principales etapas del proceso de conversión en etanol de los tres tipos seleccionados de materia prima así como en las herramientas de ingeniería de procesos aplicados a la producción de bioetanol, lo mismo que a sus oportunidades de integración. A partir del segundo capítulo hasta el capítulo ocho, se relaciona al final de cada sección el listado correspondiente de referencias. El capítulo cuatro presenta una

revisión de los principales enfoques y estrategias utilizados para la síntesis de procesos químicos y biotecnológicos, lo que permite dar respuesta, junto con el objeto de estudio tratado en el segundo capítulo, a la primera pregunta formulada con anterioridad.

El quinto capítulo ilustra los métodos y herramientas utilizadas para la síntesis y análisis de procesos como aspectos constitutivos del diseño conceptual de procesos. De esta manera, este capítulo se orienta a resolver el segundo interrogante. La siguiente parte implica la caracterización y análisis del objeto de estudio (el sistema de producción de alcohol carburante a partir de tres tipos de materias primas), lo cual se desarrolla en el sexto capítulo. En esta sección se seleccionan e implementan los modelos matemáticos empleados para la descripción de las diferentes etapas del proceso productivo. Se desarrollan algunos modelos para la descripción de procesos integrados específicos de gran potencial en los procedimientos de síntesis, como la fermentación extractiva. Se responde así al tercer interrogante planteado.

Los capítulos siete y ocho permiten dar respuesta a la última pregunta, es decir, estos capítulos compilan los resultados obtenidos durante el desarrollo de los procedimientos de síntesis aplicados a la producción de etanol. En el capítulo siete se implementa la estrategia de síntesis de procesos basada en conocimiento para la producción de etanol a partir de un material rico en sacarosa (jugo de caña de azúcar) y de otro material rico en almidón (yuca); en este capítulo también se trata la conversión de un material lignocelulósico (bagazo de caña) en bioetanol. Para ello se emplean herramientas de simulación de procesos. El octavo capítulo trata la síntesis de procesos basada en optimización para dos tipos de materias primas (materiales ricos en azúcares y materiales celulósicos); en este caso se formula un problema de programación mixta entera (MINLP) que se resuelve mediante un algoritmo genético.

En el capítulo nueve se presentan las actividades que se adelantan actualmente encaminadas a la apropiación social de los resultados obtenidos en esta tesis. Dichas actividades están relacionadas con el diseño y puesta en marcha de una planta piloto para la producción de alcohol carburante, la cual representa un modelo de unidad productiva para plantas de pequeña escala. En el último capítulo se consignan las conclusiones de este trabajo, así como las principales contribuciones de la tesis. Este capítulo finaliza con una breve discusión sobre las directrices de trabajo futuro que continúen el desarrollo del objeto de estudio tratado en la tesis.

2. Producción Biotecnológica de Alcohol Carburante

2.1. Bioetanol como Alcohol Carburante

El mundo encara el agotamiento progresivo de sus recursos energéticos basados mayoritariamente en combustibles no renovables. Al mismo tiempo, el consumo de energía aumenta a ritmos cada vez más crecientes. El panorama en el mercado internacional es oscuro. Las crisis permanentes en el medio oriente y la especulación en las bolsas de valores, entre otros factores, han causado que el precio del petróleo haya alcanzado los 100 dólares por barril. De otro lado, el consumo global de combustibles genera enormes cantidades de gases contaminantes que son liberados a la atmósfera provocando cambios en el clima del planeta. La solución a esta problemática depende de cómo se aborde el desarrollo e implementación de tecnologías basadas en fuentes alternativas de energía de una forma amigable con el medio ambiente.

Una solución renovable lo constituye el uso de la energía solar en forma de biomasa (bioenergía), la cual está representada en los materiales lignocelulósicos y los cultivos ricos en energía. La conversión de estas materias primas en biocombustibles es una opción importante para la explotación de fuentes de energía alternativas y la reducción neta de los gases contaminantes. Adicionalmente, la utilización de biocombustibles tiene efectos económicos y sociales importantes, aunque existe una discusión sobre si estos efectos son verdaderamente positivos. Para un país como los Estados Unidos, la producción masiva de biocombustibles representa el regreso de dinero y puestos de trabajo a la economía, sin mencionar que el desarrollo de cultivos energéticos implica un impulso al sector rural [1]. Este argumento es aún más válido para la mayoría de países latinoamericanos considerando la perspectiva de una reducción de las reservas de petróleo en el mediano plazo. Además, los productos agrícolas de los países en desarrollo tienen que enfrentar la feroz competencia de los grandes subsidios otorgados por los países ricos.

El biocombustible más importante es el alcohol carburante (alcohol etílico, etanol) el cual puede ser utilizado como combustible directo o como aditivo oxigenante (oxigenado) de la gasolina. La gasolina necesita de aditivos que aumenten su octanaje y así disminuir su capacidad autodetonante incrementando su resistencia a la compresión. En la primera mitad del siglo pasado, se utilizó el tetraetilo de plomo (TEP) como antidetonante, pero estudios posteriores sugirieron que por cada litro de gasolina consumida se formaba 1 g de óxido de plomo el cual es altamente tóxico [2]. Sólo a partir de 1996, la gasolina con plomo fue prohibida en EUA y en países como Colombia y Venezuela, pero en muchos otros todavía se utiliza como es el caso de la mayoría de países

africanos [3]. La adición de oxigenantes a la gasolina empezó en 1979 con el uso del metil *ter*-butil éter (MTBE), el cual además permite la reducción en la emisión de compuestos aromáticos (benceno, tolueno, etilbenceno y xilenos) y de monóxido de carbono (CO) al realizarse una combustión más completa hasta CO₂. Sin embargo el MTBE tiene baja biodegradabilidad, lo que causa su gran movilidad en el agua y ha conducido a encontrar trazas de MTBE en cursos de agua naturales y manantiales, por lo que se ha regulado su sustitución por otros oxigenantes [4]. Se han explorado otros aditivos como el etil *ter*-butil éter (ETBE), el *ter*-amil metil éter (TAME) y el di-isopropil éter (DIPE) [5], pero sus propiedades son muy similares al MTBE [2].

2.1.1. Ventajas del etanol como aditivo de la gasolina

El etanol (C₂H₅OH), también conocido como alcohol etílico, o alcohol carburante cuando es utilizado como combustible o aditivo de la gasolina, o bioetanol, cuando es obtenido a partir de la biomasa (de cultivos ricos en sacarosa o almidón y de materiales lignocelulósicos), es el alcohol más ampliamente utilizado en el sector transporte. El empleo del etanol tiene múltiples ventajas y varias desventajas. El uso de etanol como oxigenante representa diversos beneficios: mayor contenido de oxígeno (menor cantidad de aditivo requerido), alto número de octano, reduce más las emisiones de monóxido de carbono y no contamina las fuentes de agua. En comparación con el metanol, el etanol es menos higroscópico, tiene un calor de combustión mayor y un menor calor de vaporización, y lo más importante, es mucho menos tóxico. Adicionalmente, el acetaldehído formado durante la oxidación de etanol y que es mucho menos peligroso que el formaldehído producido durante la combustión del metanol, predomina en relación con este último en los gases de salida de los automóviles que usan mezclas de gasolina con alcohol carburante [6].

Desde el punto de vista de las características de la combustión, la temperatura de auto-ignición y el punto de inflamación (temperatura en la que un líquido genera suficiente vapor para formar una mezcla inflamable con el aire) del etanol son más altos que en la gasolina, lo que lo hace más seguro de transportar y almacenar. El tener un calor latente de vaporización que es 2,6 veces mayor al de la gasolina implica que la temperatura del múltiple de admisión disminuye incrementando la eficiencia volumétrica del motor. No obstante, esta misma propiedad hace que se reduzca la capacidad de encendido “en frío” del motor ya que los alcoholes requieren más calor para vaporizarse que la gasolina para formar una mezcla aire-combustible que pueda ser quemada. El calor de combustión del alcohol etílico es también menor al de la gasolina por lo que se necesita entre 1,5 y 1,8 veces más alcohol carburante para liberar la misma cantidad de energía en el caso de que se utilice puro y no en mezclas con gasolina. De otro lado, la relación estequiométrica aire-combustible para el alcohol está en el rango de 2/3 a 1/2 de la correspondiente a la gasolina por lo que se requiere una cantidad de aire menor para la combustión completa del etanol [7].

Desde el punto de vista socioeconómico la utilización de alcohol carburante presenta también ventajas importantes. En primer lugar, el bioetanol contribuye a disminuir las importaciones de gasolina o petróleo, reduciendo el impacto de las subidas recurrentes del precio del petróleo en un contexto de disminución de las reservas nacionales. Su empleo favorece el aprovechamiento de materias primas y recursos renovables nacionales como la caña de azúcar, la yuca, el sorgo, etc., incluyendo además la gran cantidad de residuos lignocelulósicos que tienen posibilidad de transformarse en alcohol etílico. La utilización del etanol fomenta la reactivación económica y productiva de las comunidades rurales a través de un aumento de la demanda de la producción agrícola; sin embargo, el aumento en la superficie cultivada en Colombia para la producción de etanol se da en casos específicos y no necesariamente para todas las materias primas. Mediante la estructuración de proyectos productivos para la obtención de alcohol carburante se dan las bases para la conformación de verdaderas cadenas agroindustriales en donde se integran varios eslabones, con la participación del sector privado y público lo que a su vez irradia beneficios a diferentes sectores de la economía como el energético, el agrícola, el industrial y el financiero. Lo anterior posibilita que se fomente el comercio y el empleo en las zonas rurales deprimidas contrarrestando la migración hacia los centros urbanos. Una de las principales consecuencias es el aumento en el valor que reciben los productores de bienes básicos agrícolas por su producción lo cual también tiene efectos sobre el costo vida.

Tabla 2.1. Reducción de emisiones contaminantes en dos diferentes mezclas de etanol-gasolina.

<i>Emisión</i>	<i>Mezclas E10</i>	<i>Mezclas E85</i>
Monóxido de carbono (CO)	Disminución de 25-30%	Disminución de 25-30%
Dióxido de carbono (CO ₂)	Disminución neta de 10%	Disminución neta de hasta 100% (E100)
Óxidos de nitrógeno (NO _x)	Incremento o disminución de 5%	Disminución hasta de 20%
Compuestos orgánicos volátiles	Disminución de 7%	Disminución de 30% o más
Dióxido de azufre (SO ₂) y material particulado	Disminución	Disminución significativa
Aldehídos	Incremento de 30-50% (insignificante con convertidores catalíticos)	Datos insuficientes
Compuestos aromáticos (benceno y butadieno)	Disminución	Disminución mayor al 50%

Fuente: Canadian Renewable Fuels Association [8].

Desde el punto de vista ambiental, la utilización de etanol como oxigenante de la gasolina ofrece reducciones netas de emisiones de gases con efecto invernadero por milla recorrida de entre 8 y 10% en las mezclas de gasolina con un 10% (vol.) de etanol (conocidas como E10), y de 68 a 91% para el caso de mezclas de gasolina con un 85% de etanol (E85) [9]. Sin embargo, existe un gran debate sobre la conveniencia ambiental del uso de etanol, especialmente cuando se emplean bajos contenidos de alcohol carburante en las mezclas. Esta polémica se ha dado en países con

mayor experiencia en la utilización de etanol como Estados Unidos. En particular, se ha cuestionado duramente la sostenibilidad de producir etanol a partir de materiales ricos en almidón como el maíz, considerando que la inversión de energía requerida para su obtención es mayor que la energía contenido en el mismo etanol y que se libera durante su combustión [10, 11]; ello implica que se estarían dilapidando importantes recursos naturales y de la economía nacional para el mantenimiento artificial de un programa de biocombustibles. Sin embargo, la gran mayoría de estudios han concluido que la energía que se invierte en la producción de etanol es menor al contenido energético del mismo reportándose además beneficios ambientales importantes. Estos estudios se han realizado tanto por grupos de investigación independientes como por centros gubernamentales y han desvirtuado las tesis contrarias [9, 12].

En general se considera que entre mayor sea el porcentaje de etanol en las mezclas con gasolina, mayores son los beneficios ambientales evidenciados principalmente a través de la reducción neta de la emisión de gases con efecto invernadero en todo el ciclo de vida de la producción y consumo del alcohol carburante. Numerosos estudios han comprobado los beneficios ambientales del empleo del alcohol carburante en términos del impacto de las emisiones productos de la combustión de mezclas de etanol-gasolina. Según datos compilados por la *Canadian Renewable Fuels Association* [8], la oxigenación de la gasolina con un 10% de bioetanol (como lo dispone la normativa en Colombia) reduce en un 25-30% los niveles de monóxido de carbono, lo mismo que las emisiones netas de CO₂ en un 10% considerando el ciclo de vida de este gas con efecto invernadero (ver Tabla 2.1). Otra de las particularidades del etanol, es que se puede utilizar como materia prima para la producción de ETBE, para lo cual se requiere de isobuteno obtenido de la industria petroquímica; esta dualidad del etanol lo convierte en un producto con una importante perspectiva en el mercado energético, en especial si la legislación de varios países se sigue orientando a la utilización de oxigenantes renovables de la gasolina [13].

2.1.2. Desventajas del etanol como aditivo de la gasolina

Entre las desventajas del etanol cabe destacar que su producción es más costosa, la gasolina mezclada con etanol conduce la electricidad y su presión de vapor de Reid (RVP) es más alta, lo que implica una mayor volatilización que puede contribuir a la formación de ozono y de smog [3]. Si bien la adición de etanol a la gasolina incrementa la tasa de evaporación de los compuestos orgánicos volátiles, muchos expertos consideran que la reducción de las emisiones de monóxido de carbono atribuidas a las mezclas con alcohol etílico compensan efectivamente las pérdidas de volumen debidas al aumento de la volatilidad [14]. Otro aspecto que ha generado preocupación es la tendencia a que se formen dos fases líquidas en presencia de agua: una fase acuosa con presencia de etanol y otra fase orgánica que contiene los hidrocarburos que componen la gasolina. Para evitar la posibilidad de una separación de fases, las mezclas etanol-gasolina no se transportan directamente a través de poliductos. Los tanques de recibo y almacenamiento de etanol

deben ser de acero para minimizar la exposición al agua que puede infiltrar, asimismo, los sistemas de distribución y almacenamiento de gasolina. Esta desventaja puede superarse fácilmente mediante el uso de aditivos estabilizantes como alcoholes superiores, aceite de fúsel (mezcla de alcoholes superiores, ácidos grasos y ésteres), aminas aromáticas, éteres y cetonas. Por ejemplo, la adición de 2,5%-3% de isobutanol asegura la estabilidad de una mezcla etanol-gasolina que contenga 5% de agua a temperaturas de hasta -20°C. De hecho la estabilidad de fases de las mezclas de gasolina con etanol se incrementa con el aumento en la concentración de este último [6]. Como todos los alcoholes en general, el etanol es altamente corrosivo, lo cual es función del contenido de agua. Para neutralizar este efecto, se pueden agregar inhibidores de la corrosión como alquilfenoles hidroxietilados, alquil imidazolinas, y diferentes aceites obtenidos durante la producción de ciclohexano. Además el etanol puede tener un efecto negativo sobre el caucho y el plástico penetrando las mangueras y los empaques e incrementando las pérdidas por evaporación. Sin embargo los desarrollos de la industria de polímeros han hecho posible la selección de materiales resistentes a la penetración de alcoholes de tal manera que sus pérdidas por evaporación sean eliminadas. Estos nuevos polímeros se empiezan a implementar en la industria de autopartes [6].

Desde el punto de vista económico el alcohol carburante presenta ciertas desventajas las cuales dependen de la situación de cada país. En el caso del etanol producido por el sector azucarero, existe el riesgo de que en dependencia de la coyuntura del mercado interno y externo del azúcar los ingenios azucareros puedan optar por la disminución de la producción de etanol cuando los precios del azúcar sean especialmente altos en el contexto internacional. En Colombia, el gobierno ha adoptado algunas medidas para evitar esta situación mediante la vinculación al precio internacional del azúcar del precio que se le paga al productor de etanol. Sin embargo se han expresado voces en el sentido de que las exenciones tributarias al alcohol carburante, lo mismo que la estructura de precios adoptada, han favorecido primordialmente a los grupos económicos que controlan el sector azucarero colombiano. Esta preocupación ha surgido también en otros países [15]. Otro de los grandes temores cuando se implementa un programa de oxigenación de la gasolina con etanol es la presión que puede generar sobre los precios de los alimentos relacionados con las materias primas para la producción de etanol como por ejemplo el azúcar, la panela y el maíz.

Considerando los impactos ambientales, se ha expresado cierta preocupación por el hecho de que el uso de etanol en mezclas con combustibles aumenta los niveles de aldehídos en comparación con la combustión de la gasolina convencional. Los aldehídos resultan de la combustión incompleta del etanol y se han asociado a posibles efectos negativos sobre la salud humana. Cabe destacar, sin embargo, que todos los aditivos oxigenantes producen mayores cantidades de emisiones de aldehídos que la gasolina no oxigenada. Adicionalmente el efecto sobre la salud es insignificante como lo ha comprobado la *Royal Society of Canada* considerando además que los convertidores catalíticos de los carros reducen aún más estos niveles de aldehídos [8]. En carros antiguos, que no tienen este tipo de convertidores, el nivel de emisiones de aldehídos a pesar

de incrementarse cuando se emplea etanol, sigue estando por debajo de los límites permisivos. En realidad la emisión de este tipo de compuestos es muy baja en comparación con otros tipos de emisiones peligrosas las cuales se reducen con el uso de este oxigenante de la gasolina como los hidrocarburos aromáticos.

Tabla 2.2. Programas para la utilización de alcohol carburante en varios países.

<i>País</i>	<i>Materia prima para la producción de etanol</i>	<i>Contenido de etanol en las mezclas con gasolina, % (vol.)</i>	<i>Observaciones</i>
Brasil	Caña de azúcar	24%	Programa ProAlcool; se emplea también el alcohol hidratado como sustituto total de la gasolina
EUA	Maíz	10%	Oxigenación obligatoria de la gasolina en las ciudades más contaminadas; incentivos tributarios; algunos estados han prohibido el uso de MTBE; mezclas E85 disponibles
Canadá	Maíz, trigo, cebada	7,5-10%	Incentivos tributarios; programas provinciales destinados a cumplir el Protocolo de Kyoto
Colombia	Caña de azúcar	10%	Se inició en noviembre de 2005; exención total de impuestos
España	Trigo, cebada	-	Etanol usado para la producción de ETBE; es posible la mezcla directa de etanol con gasolina
Francia	Remolacha azucarera, trigo, maíz	-	Etanol usado para la producción de ETBE; es posible la mezcla directa de etanol con gasolina
Suecia	Trigo	5%	Mezclas E85 también disponibles; no se produce ETBE
China	Maíz, trigo		Uso del etanol en período de prueba para las regiones centrales y nororientales
India	Caña de azúcar	5%	Mezclas con etanol obligatorias en nueve estados
Tailandia	Yuca, caña de azúcar, arroz	10%	Todas las estaciones de servicio en Bangkok deben vender mezclas con etanol; mezclas obligatorias con etanol a partir de 2007

Adaptado de [17, 18].

2.2. Producción de Alcohol Carburante

Muchos países han implementado o están poniendo en marcha programas para la adición de etanol a la gasolina (ver Tabla 2.2). La producción de alcohol carburante se ha incrementado notablemente debido a que muchos países buscan reducir sus importaciones de petróleo, impulsar la economía rural y mejorar la calidad del aire. La producción mundial de alcohol etílico alcanzó los 51.000 millones de litros en 2006 siendo EUA y Brasil los principales productores [16] como se

observa en la Tabla 2.3. En promedio, el 73% del etanol producido a nivel mundial corresponde a alcohol carburante, el 17% a alcohol potable y el 10% a alcohol industrial.

El etanol se obtiene a partir de la caña de azúcar en países tropicales como Brasil, India y Colombia. En algunos países europeos como Francia se utilizan melazas de remolacha azucarera. El tipo de materia prima principal para la obtención de alcohol carburante en EUA son los materiales con alto contenido de almidón, en primer lugar, el maíz. Se considera que la denominada biomasa lignocelulósica, que incluye residuos agrícolas, forestales y sólidos urbanos, así como residuos agroindustriales y de otras industrias, comprende aproximadamente el 50% de la biomasa en el mundo [19], por lo que se constituye en un recurso que puede ser procesado de diferentes formas para la obtención de etanol y de una variedad de otros productos como gas de síntesis, metanol, hidrógeno y electricidad [20]. La mayor parte del etanol se produce mediante fermentación por lotes. La concentración de sustrato al inicio de la fermentación es de 15-25% (p/v) y el pH se ajusta a un valor de 4-5 para disminuir los riesgos de infección. El proceso se lleva a cabo entre 30 y 35°C. Generalmente el rendimiento es del 90% del máximo teórico. El resto del sustrato se convierte en biomasa y otros metabolitos. La concentración de alcohol al término de la fermentación es de 80-100 g/L [19]. En la mayoría de las destilerías, el tiempo de fermentación es 24 h, aumentándose 6 h para la sedimentación de las levaduras en los tanques [21].

2.2.1. Microorganismos productores de etanol

El microorganismo más utilizado para la producción de alcohol carburante es la levadura de la especie *Saccharomyces cerevisiae* que convierte hexosas como la glucosa o la fructosa en alcohol etílico en condiciones anaeróbicas (metabolismo fermentativo). Esta levadura puede manifestar un metabolismo de tipo respiratorio en condiciones aeróbicas lo que se traduce en un mayor rendimiento energético que conlleva a un mayor crecimiento de biomasa celular. Esta clase de metabolismo es la base para la producción industrial de levaduras de panificación. De esta manera y en dependencia de las condiciones de cultivo, en particular si el medio nutritivo se somete o no a aireación, se puede favorecer la producción de levadura o de etanol con el mismo microorganismo. Por ello la aireación es un factor de importancia en la producción de etanol con *S. cerevisiae*. Aunque este microorganismo puede crecer en condiciones anaeróbicas, se requieren pequeñas cantidades de oxígeno para la síntesis de sustancias como ácidos grasos y esteroles. El oxígeno también se puede suministrar al medio adicionando algunas sustancias como el peróxido de carbamida que además reduce la presencia de bacterias contaminantes, procedimiento que ha sido patentado [22]. En el caso de cultivos continuos, la inhibición del crecimiento celular por etanol disminuye en condiciones microaerofílicas (bajas concentraciones de oxígeno disuelto en el caldo de cultivo) en comparación con condiciones completamente anaeróbicas [23]. *S. cerevisiae* tiene la ventaja de presentar una tolerancia al etanol relativamente alta en comparación con otras levaduras o bacterias la cual puede llegar a 150 g/L de alcohol [19]. Por debajo de concentraciones de etanol

en el caldo de 30 g/L la inhibición es despreciable [24]. La levadura *Schizosaccharomyces pombe* presenta la ventaja adicional de tolerar altas presiones osmóticas (alto contenido de sales en el medio de cultivo) y contenidos elevados de sólidos [25, 26]. De hecho, se ha patentado un proceso de fermentación que emplea una cepa silvestre de esta levadura [27].

Tabla 2.3. Producción mundial de alcohol etílico (en millones de litros).

País	2006	2005
1. EUA	18.376	16.139
2. Brasil	16.998	15.999
3. China	3.849	3.800
4. India	1.900	1699
5. Francia	950	908
6. Alemania	765	431
7. Rusia	647	749
8. Canadá	579	231
9. España	462	352
10. Sur África	386	390
11. Tailandia	352	299
12. Reino Unido	280	348
13. Ucrania	269	246
14. Colombia ^a	269	27
15. Polonia	250	220
Total	51.056	45.988

^a Estos datos corresponden al alcohol carburante producido en las nuevas destilerías cuya construcción se inició en 2005 [28]; no se incluye el alcohol potable ni el industrial, aunque su participación es mucho menor.

Modificada de [16].

Algunas bacterias tienen la capacidad de producir etanol en cantidades significativas para su potencial aplicación industrial. Entre ellas la más investigada ha sido la bacteria gram-negativa *Zymomonas mobilis*. Este anaerobio facultativo presenta mayores rendimientos de etanol que las levaduras lo que está relacionado con las rutas metabólicas involucradas en su obtención. *Z. mobilis* hace uso de la ruta de Entner–Deudoroff que convierte una molécula de glucosa en dos de etanol pero formando sólo una molécula de ATP [29], a diferencia de *S. cerevisiae* que emplea la ruta de Embden-Meyerhoff-Parnas (es decir, la vía glucolítica) pero formando dos moléculas de ATP [30]. Este hecho implica un menor rendimiento celular debido al menor rendimiento energético del proceso, lo que aumenta la cantidad de etanol que puede obtenerse a partir de una misma cantidad de sustrato en comparación con las levaduras. Se han reportado rendimientos de etanol de hasta el 97% del rendimiento teórico a partir de glucosa (0,511 g EtOH/g glucosa). Además esta bacteria tiene una fermentación más rápida debido a su mayor velocidad de producción de etanol (3 a 5

veces más alta que en *S. cerevisiae*) y de consumo de sustrato. Otra ventaja importante de este microorganismo es que presenta una tolerancia alta al etanol, lo cual es una propiedad virtualmente única entre las bacterias [29]. Esta bacteria no requiere una adición controlada de oxígeno y es mucho más susceptible a las manipulaciones genéticas para aumentar su rendimiento o conferirle nuevas propiedades que las levaduras. Sin embargo, el empleo de *Z. mobilis* en la producción de etanol limita el rango de sustratos fermentables (glucosa, fructosa, sacarosa) y su cultivo en jugo o melazas de caña conlleva a la formación del polisacárido levano, un polímero conformado por unidades de fructosa, y de sorbitol, un producto de la reducción de la fructosa, lo que hace disminuir los rendimientos a etanol. Además, la presencia de levano en el caldo de cultivo incrementa su viscosidad [31-33].

Uno de los principales problemas en la producción de etanol a partir de biomasa lignocelulósica es que *S. cerevisiae* y *Z. mobilis* sólo pueden fermentar ciertos mono y disacáridos como la glucosa, la fructosa, la maltosa y la sacarosa. Sin embargo estos microorganismos no tienen la capacidad natural de asimilar ni la celulosa o la hemicelulosa directamente. Además no asimilan tampoco las pentosas que se obtienen durante el pretratamiento de los materiales lignocelulósicos como resultado de la hidrólisis de la hemicelulosa (principalmente xilosa, aunque también arabinosa). Por esta razón se ha propuesto la utilización de microorganismos que fermenten también estas pentosas como algunas especies de levaduras. Entre las levaduras más estudiadas para la producción de etanol a partir de biomasa lignocelulósica que tengan esta capacidad de asimilar pentosas y hexosas se cuentan *Pichia stipitis*, *Candida shehatae* y *Pachysolen tannophilus* [34]. Un aspecto clave en el metabolismo de la xilosa es su conversión en xilulosa, la cual se integra a las rutas metabólicas para la síntesis de piruvato (producto final de la glucólisis). Del piruvato se deriva el etanol y es también punto de partida para el ciclo de los ácidos tricarboxílicos (ciclo de Krebs), el cual garantiza la obtención de energía para el crecimiento celular [30]. El cultivo de estas levaduras requiere por tanto un cuidadoso control para garantizar bajos niveles de oxígeno en el medio necesarios para el metabolismo respiratorio oxidativo. Como regla, este tipo de microorganismos prefiere la glucosa sobre la galactosa seguida de la xilosa y la arabinosa [35], lo que se explica por la represión catabólica que ejerce la glucosa sobre la velocidad de consumo de xilosa y de otras pentosas como en el caso de *C. shehatae*. Adicionalmente, la productividad de etanol alcanzada con levaduras asimiladoras de pentosas es menor que la de los microorganismos que sólo fermentan hexosas. De otro lado, la tolerancia de estas levaduras al etanol es reducida comparada con la de *S. cerevisiae* [34, 36]. La mayoría de las levaduras que asimilan pentosas son mesófilas, es decir, se cultivan a temperaturas cercanas a los 30°C, como en el caso de *S. cerevisiae*, aunque existen reportes de la levadura metilotrófica *Hansenula polymorpha* cultivada a 37°C en un medio que contenía xilosa [37].

Otro grupo de microorganismos que están siendo investigados para la implementación de procesos de conversión directa de biomasa lignocelulósica en etanol son los clostridios termófilos y

sacarolíticos entre los que se destacan *Clostridium thermohydrosulfuricum*, *Thermoanaerobacter* (antes llamado *Clostridium*) *thermosaccharolyticum*, *C. thermocellum* y *C. cellulolyticum*, los cuales pueden sintetizar hasta dos moles de etanol por cada mol de hexosa consumida. Además, algunas de estas bacterias pueden transformar pentosas y aminoácidos en etanol. El gran potencial de estos microorganismos radica en que pueden sintetizar sus propias enzimas celulolíticas con el fin de degradar la celulosa contenida en los materiales lignocelulósicos. Esto hace que el rango de sustancias en las que estas bacterias se pueden cultivar sea muy amplio, en especial en el caso de residuos agroindustriales [38]. De esta manera se puede obtener etanol directamente de la biomasa lignocelulósica pretratada sin necesidad de adicionar las costosas celulasas. Adicionalmente, el cultivo de estos microorganismos a elevadas temperaturas ofrece la posibilidad de una remoción más fácil del etanol y la reducción de los gastos de enfriamiento [19]. El clostridio termófilo más estudiado para la producción de etanol ha sido *C. thermocellum* que tiene la capacidad de producir celulasas, hidrolizar la celulosa y fermentar la glucosa formando alcohol etílico. También se ha mostrado la posibilidad de emplear *T. thermosaccharolyticum* para la obtención de etanol a partir de pentosas resultantes de la degradación de la hemicelulosa durante el pretratamiento de la biomasa [39]. Sin embargo, los clostridios tienen una baja tolerancia al etanol [34] en comparación con las levaduras, así como un rendimiento reducido de etanol debido a la formación de ácido acético y lactato lo que hace que las concentraciones finales de etanol sean bajas y que los tiempos de cultivos sean muy grandes (3-12 días) [38-41].

2.2.2. Producción de etanol a partir de azúcares

La principal materia prima para la producción de alcohol es la caña de azúcar, ya sea en forma de jugo de caña o como melazas (subproducto de la industria azucarera). Se pueden obtener cerca de 70 L EtOH/ton de caña y 9 L EtOH/ton de melazas grado C (además de cerca de 100 kg de azúcar) [42]. El microorganismo más utilizado es *S. cerevisiae* por su capacidad de hidrolizar la sacarosa de la caña de azúcar para su conversión hasta glucosa y fructosa, dos hexosas fácilmente asimilables.

La fermentación alcohólica puede llevarse a cabo por lotes, por lotes alimentados, por lotes repetidos o en forma continua. El proceso típico de producción de alcohol por lotes a partir de melazas o jugo de caña (denominado proceso Melle-Boinot), comprende la esterilización de la materia prima seguida del ajuste del pH con H_2SO_4 y de los grados Brix a valores de 14-22. El mosto obtenido se somete a fermentación. El vino resultante se decanta y centrifuga para recuperar el etanol, mientras la levadura se recircula a los fermentadores [43]. La fermentación por lotes alimentados implica bajos niveles de concentración de sustrato en el transcurso de la fermentación, mientras el alcohol se va acumulando en el medio.

Tabla 2.4. Indicadores de algunos procesos para la producción de etanol a partir de melazas de caña de azúcar empleando *Saccharomyces cerevisiae*.

<i>Régimen</i>	<i>Configuración</i>	<i>Conc. de EtOH en el caldo, g/L</i>	<i>Productividad, g/(L h)</i>	<i>Rendimien., % del máx. teórico</i>	<i>Ref.</i>
Lotes	Reutiliz. de levaduras de lotes previos; separ. de levaduras por centrifugación	80-100	1-3	85-90	[19]
Lotes alimentados	Tanque agitado con velocidad variable de alimentación (dependencia exponencial)	53,7-98,1	9-31	73,2-89	[44]
Lotes repetidos	Tanque agitado; levaduras floculantes; hasta 47 lotes estables	92-106	2,5-3,5	80,8-83	[47, 48]
	Tanque agitado; levaduras autofloculantes separadas por sediment. al final de cada lote; hasta 22 lotes; jugo de caña	87,7	9,1	88,2	[49]
Continuo	CSTR; reciclaje de células usando un sedimentador; levaduras floculantes; aireación de 0,05 vvm	70-80	7-8		[50]
	Biostill; tiempo de residenc. 3-6 h; reciclaje de células por centrifug.; corriente de recirculac.ión de la torre de destilación al fermentador	30-70	5-20	94,5	[43, 51]
	Cascada de dos reactores; levaduras floculantes; sin reciclaje de células	81-84	20,3	84-97	[52]
	Reactor de torre; levaduras floculantes; reciclaje de células por sediment.	69,5-70,5	25-28		[53]
	Lecho fluidizado; levaduras altamente floculantes; aireación de 0,1 vvm	67,8-71,8	5-15	90,2	[54]
Remoción continua de EtOH	Remoción por vapor; reciclaje de células	50	21-123		[55-57]
	Remoción por membranas	40-50	20-98,4		[57, 58]

El proceso más empleado en Brasil para la obtención de bioetanol es el de lotes alimentados con recirculación de células, lo que hace que aumente la productividad volumétrica. El control de la velocidad de alimentación del medio es muy ventajoso por cuanto implica la neutralización del efecto inhibitorio causado por las altas concentraciones de sustrato o de producto en el caldo de fermentación. Se ha observado que la adición de sacarosa en forma lineal o exponencialmente decreciente conlleva a aumentos en la productividad de etanol de entre el 10 y el 14% [44]. La fermentación por lotes repetidos es una modificación de la fermentación por lotes alimentados. En este régimen de cultivo se aprovechan las propiedades floculantes de ciertas cepas de levaduras, las cuales se inoculan en un reactor de tanque agitado realizándose la fermentación hasta que se consuman todos los azúcares. En este momento se detiene la agitación del sistema para que las levaduras sedimenten rápidamente dejando un sobrenadante libre de flóculos. Cuando se termina la decantación se retira la capa superior de líquido que contiene el etanol producido; luego se bombea medio de cultivo fresco al mismo biorreactor que contiene las levaduras sedimentadas lo que da inicio a una nueva fermentación en condiciones de agitación constante. Este tipo de cultivo se ha probado en el caso de la levadura floculante *S. diastaticus* para la obtención de etanol lográndose la reducción del tiempo de los lotes desde las más de 20 h de la fermentación por lotes convencional hasta cerca de 3 h por cada fermentación repetida; en estos ensayos se pudieron alcanzar hasta 10 lotes consecutivos sin pérdida visible de la productividad de alcohol etílico [43] (ver Tabla 2.4).

Los procesos continuos tienen mayores ventajas frente a los procesos por lotes debido a los menores costos del biorreactor, menores requerimientos de mantenimiento y operación, mejor control del proceso y mayor productividad. Precisamente, el 30% de las plantas productoras de bioetanol en Brasil emplean el cultivo continuo [45]. La clave de este proceso son las mayores densidades celulares, las cuales se pueden alcanzar por inmovilización de células, recuperación y reciclaje de biomasa o control del crecimiento celular. Sin embargo, las levaduras cultivadas por períodos prolongados en condiciones anaeróbicas disminuyen su capacidad de producir alcohol. Adicionalmente, a tasas de dilución altas (bajos tiempos de residencia) que garantizan productividades elevadas, el sustrato no alcanza a ser consumido completamente por lo que los rendimientos disminuyen. Generalmente en la industria, aunque la productividad es importante, es más relevante la conversión del sustrato considerando que la mayor parte de los costos de producción corresponden a la materia prima [46].

Con el fin de mejorar los indicadores del proceso se han propuesto otras variaciones al proceso continuo de fermentación alcohólica que aún no han alcanzado su implementación a escala comercial. Algunas de estas variaciones demandan el uso de cepas de levaduras floculantes con el fin de emplearlas en biorreactores de lecho fluidizado. En estos casos se logran concentraciones celulares muy elevadas, lo mismo que productividades altas; además este tipo de biorreactores no requieren de dispositivos de agitación o del empleo de centrífugas ya que las células se conservan

en el volumen del aparato [35]. Otro enfoque empleado para incrementar la productividad es la remoción continua de etanol del caldo de cultivo mediante vacío, membranas o agentes extractivos (solventes), lo que reduce la inhibición por producto pero implica un aumento en los costos de capital. Los indicadores de algunos procesos continuos se observan en la Tabla 2.4.

Otros desarrollos incluyen la utilización de células inmovilizadas, las cuales permiten la implementación de procesos continuos con mayores rendimientos, a la vez que se posibilita el incremento de la concentración celular [19]. Sin embargo, las concentraciones de etanol en el efluente tienden a ser menores a las de otras variantes de procesos continuos. Las células microbianas se pueden inmovilizar por atrapamiento en soportes sólidos como alginato de calcio [59-61], carragenina o poliacrilamida. Adicionalmente, las mismas pueden ser adsorbidas en la superficie de materiales como astillas de madera, ladrillo, polímeros sintéticos u otros materiales con un área superficial grande [35] como las fibras de crisotila (asbesto blanco) [62]. Se ha propuesto también la inmovilización de *Z. mobilis* en alginato de calcio en medios basados en sacarosa [32]. La gran mayoría de estos desarrollos sólo han alcanzado la etapa de planta piloto y están todavía muy lejos de su operación comercial.

2.2.3. Producción de etanol a partir de almidón

Para obtener etanol a partir de almidón es necesario romper las cadenas de este polisacárido para obtener jarabe de glucosa, el cual se puede convertir en alcohol etílico mediante levaduras. Por ello, se debe incluir una etapa adicional de hidrólisis (rompimiento, degradación) de este biopolímero. De cada 100 g de almidón se pueden obtener teóricamente 111 g de glucosa lo que implica una relación estequiométrica de 9:10. En EUA el alcohol se obtiene en mayor medida a partir del almidón contenido en el maíz. El almidón fue tradicionalmente hidrolizado mediante ácidos, pero la especificidad de las enzimas, sus condiciones suaves de reacción y la ausencia de reacciones secundarias han hecho que las amilasas sean los catalizadores usados para esta tarea. Para la hidrólisis del almidón se usa la α -amilasa obtenida de bacterias termorresistentes como *Bacillus licheniformis* o *B. amyloliquefaciens* o de cepas modificadas genéticamente de *Escherichia coli* o *Bacillus subtilis*. El carácter termorresistente de esta enzima la hace ideal para la primera etapa de la hidrólisis de las suspensiones de almidón, las cuales tienen que ser llevadas a altas temperaturas (90-110°C) para el rompimiento de los gránulos de almidón, condición necesaria para el tratamiento enzimático. En los últimos años se está estudiando la posibilidad de hidrolizar el almidón a bajas temperaturas con el fin de lograr ahorros energéticos significativos [63]. El producto de esta etapa o licuefacción es una solución de almidón que contiene dextrinas (oligosacáridos compuestos por varias unidades de glucosa) y pequeñas cantidades de glucosa. El almidón licuado se somete a sacarificación a menores temperaturas (60-70°C) con glucoamilasa obtenida de *Aspergillus niger* o de especies de *Rhizopus* [64-66], la cual hidroliza las dextrinas hasta glucosa.

Para extraer el almidón de los granos de maíz existen dos tipos de molienda en la industria: húmeda y seca. En la molienda húmeda se obtiene del grano, además de almidón, fibra, gluten, germen y aceite, que son subproductos de alto valor. Los rendimientos de etanol pueden llegar a 403,1 L/ton [67]. En la molienda en seco no se fracciona el grano en sus componentes por lo que todos sus nutrientes entran al proceso y son concentrados en un subproducto de destilación empleado para alimentación animal llamado granos secos de destilería (DDG, por sus siglas en inglés), lo que compensa en cierta medida los costos del proceso [68]. Cuando los DDG se mezclan con solubles concentrados provenientes de la evaporación de las vinazas ligeras se obtienen los granos secos de destilería con solubles (DDGS). Los rendimientos de alcohol para la molienda en seco son de 419,4 a 460,6 L/ton [67].

En Francia, aunque se obtiene alcohol a partir de melazas de remolacha azucarera, también se produce a partir de trigo alcanzando rendimientos de 357 L EtOH/ton de trigo mediante el proceso Biostill (que implica la recirculación de la biomasa celular), estando los rendimientos promedio en un rango de 340-350 L/ton [69]. Una de las tecnologías propuestas para el desarrollo de procesos de alto desempeño en el caso de materiales amiláceos, especialmente del trigo, es la fermentación de macerados (hidrolizados) de gravedad alta y muy alta, en los que la concentración de los sólidos sobrepasa los 200 g/L lo que se traduce en una carga alta de sustrato y consiguientemente altas concentraciones de etanol al final de la fermentación. Además se requiere una menor cantidad de agua de proceso, lo mismo que una menor demanda de energía. Sin embargo este proceso implica tiempos de cultivo mucho más prolongados y, en ocasiones, fermentaciones incompletas como resultado de la inhibición por producto, de las altas presiones osmóticas y de la deficiencia de nutrientes [70]. Específicamente, en las fermentaciones de gravedad muy alta (VHG, por sus siglas en inglés) se utilizan medios con más de 300 g de sólidos disueltos por litro de macerado lográndose concentraciones de etanol de hasta 23% en volumen empleando trigo como materia prima. Para ello se deben garantizar niveles bajos de oxígeno disuelto, lo mismo que una fuente de nitrógeno que no limite el crecimiento celular a través de la adición de proteasas que permitan la liberación de aminoácidos libres o de autolizados de levadura [71-73].

Se ha reportado la producción de etanol a partir de otros cereales como centeno, cebada, triticale [74, 75] y sorgo [76]. Los tubérculos y otros cultivos también representan una fuente importante de almidón para la producción de bioetanol como en el caso de la yuca, la papa y el ñame [64, 77]. La yuca se constituye en una importante fuente alternativa de almidón no sólo para la producción de etanol, sino para la obtención de jarabes glucosados, considerando además que es uno de los diez cultivos tropicales más importantes. Uno de los cultivos que ha suscitado mayor interés es el sorgo dulce o azucarado, el cual produce granos con altos contenidos de almidón, tallos con altos contenidos de sacarosa y hojas y bagazo con alto contenido de lignocelulosa. Esta planta se puede cultivar tanto en países templados como tropicales, requiere un tercio del agua necesaria

para el cultivo de la caña de azúcar y la mitad de la cantidad necesaria para el maíz, y es muy resistente a la sequía, a las inundaciones y a condiciones de salinidad alcalina [78-80].

2.2.4. Producción de etanol a partir de biomasa lignocelulósica

En el mundo se llevan a cabo gran cantidad de estudios para desarrollar la producción a gran escala de alcohol a partir de biomasa lignocelulósica considerando su gran disponibilidad (es el biopolímero más abundante en la Tierra) y su bajo costo. Los materiales que más se han investigado con este propósito se pueden dividir en seis grandes grupos: residuos agrícolas y agroindustriales (bagazo de caña y de sorgo dulce, rastrojo de maíz, pajas de trigo, cebada y arroz, cascarilla de arroz, hueso y pulpa de aceituna, entre otros), maderas duras o leñosas (álaro, eucalipto, aspen, roble, arce, abedul, haya, palo de rosa, caoba), maderas blandas (pino, abeto, pícea, alerce, cedro), biomasa herbácea (pasto de pradera, heno de alfalfa, alpiste rosado, pasto Bermuda de la variedad costera, fleo de los prados), desechos celulósicos (papel periódico, papel de desecho de oficina, lodo de papel), y la fracción celulósica de los residuos sólidos urbanos (papel, cartón, cáscaras de frutas y verduras, residuos de jardinería y artículos de madera, entre otros). La composición de la mayoría de estos materiales se puede encontrar fácilmente en la literatura (por ejemplo, en el trabajo de Sun y Cheng [81]).

Se ha estimado un valor de 6,0 para la relación salida/entrada de energía en el caso de la producción de etanol a partir de biomasa [82], es decir, la relación entre la energía liberada durante la combustión de alcohol y la energía necesaria para su producción considerando todo el ciclo de vida del producto desde la extracción de las materias primas y los insumos requeridos, pasando por su transporte, hasta el proceso de transformación hasta bioetanol. Lo anterior hace a esta materia prima muy atractiva, en especial en países que no cuentan con la facilidad de producir grandes cantidades de caña de azúcar. El valor de esta relación para el etanol producido a partir de almidón de maíz es de 1,34-1,53 [12, 82], mientras que los valores para el alcohol obtenido de remolacha azucarera y de caña de azúcar son de 1,9 y 8,0, respectivamente [82].

El principal reto en la producción de etanol a partir de biomasa lignocelulósica es el pretratamiento e hidrólisis de la materia prima. El complejo lignocelulósico está compuesto principalmente de una matriz de carbohidratos compuesta de celulosa y lignina enlazada por cadenas de hemicelulosa. El pretratamiento tiene como objetivo desintegrar esta matriz de tal manera que la celulosa reduzca su grado de cristalinidad y aumente la celulosa amorfa, que es la más adecuada para el posterior ataque enzimático, lo cual se representa esquemáticamente en la Figura 2.1. Adicionalmente, la mayor parte de la hemicelulosa se hidroliza durante el pretratamiento y la lignina se libera o puede incluso descomponerse. En una etapa posterior, la celulosa liberada es sometida a hidrólisis enzimática con celulasas exógenas, lo cual hace que se obtenga una solución de azúcares fermentables que contiene principalmente glucosa, así como pentosas resultantes de la

hidrólisis inicial de la hemicelulosa. Estos azúcares son posteriormente convertidos en etanol mediante microorganismos que pueden utilizar uno o varios de los azúcares presentes en el material lignocelulósico pretratado e hidrolizado.

El pretratamiento permite que los rendimientos en la hidrólisis de celulosa aumenten de menos del 20% de los rendimientos teóricos a valores mayores al 90% [83]. Para el pretratamiento se han propuesto y desarrollado diferentes métodos, sin embargo, ninguno de los métodos de pretratamiento propuestos se puede aplicar en forma genérica a las diferentes materias primas. En el Anexo I se presenta una breve descripción de los diferentes métodos de pretratamiento de la biomasa lignocelulósica encaminados a la producción de etanol. Esto justifica la realización de análisis detallados de estas tecnologías en cada caso en particular. La síntesis de procesos puede aportar las herramientas necesarias para descartar las opciones menos perspectivas en forma preliminar, teniendo en cuenta nuevos procedimientos, esquemas y alternativas que se planteen en la etapa de diseño.

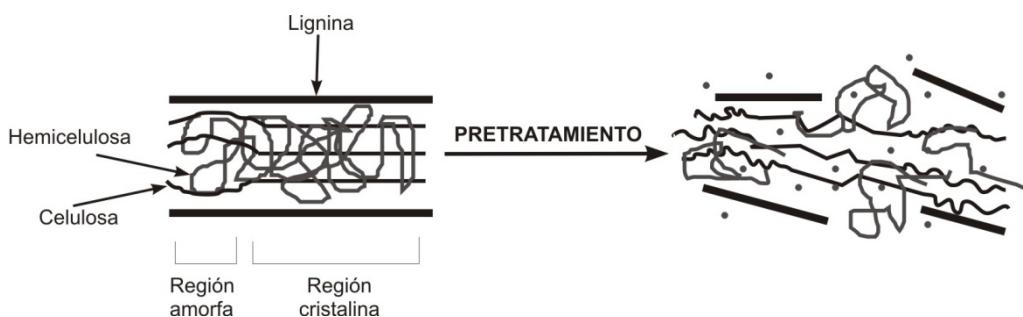


Figura 2.1. Diagrama esquemático del proceso de pretratamiento de la biomasa lignocelulósica. Adaptado de [84].

Durante el pretratamiento e hidrólisis de la biomasa lignocelulósica se forman, junto con los azúcares fermentables, gran cantidad de compuestos que pueden inhibir la fermentación subsiguiente. Las sustancias inhibitorias se originan como resultado de la hidrólisis de los diferentes componentes, de los ácidos orgánicos esterificados a la hemicelulosa, y de los derivados fenólicos solubilizados de la lignina. Así mismo, los inhibidores se forman a partir de productos de degradación de los azúcares solubles y de la lignina [83, 85, 86]. Por eso, y dependiendo del tipo de pretratamiento e hidrólisis utilizados, es necesario llevar a cabo la destoxicificación de las corrientes que van a ser sometidas a fermentación.

Luego del pretratamiento, la celulosa liberada es degradada hasta glucosa (sacarificación), lo cual puede hacerse con ácidos o enzimas (celulasas). La mayoría de las celulasas comerciales son producidas a partir de *Trichoderma reesei*, del cual se obtiene básicamente una mezcla de cellobiohidrolasas y endoglucanasas [87, 88]. Las primeras hidrolizan los enlaces $\beta(1,4)$ de la cadena

de celulosa a partir de los extremos no reductores o reductores liberando celobiosa o inclusive glucosa, mientras las endoglucananas rompen estos mismos enlaces en forma aleatoria dentro de la cadena. Desafortunadamente las celobiohidrolasas son inhibidas por la celobiosa, por lo que se agrega β -glucosidasa de otra fuente para complementar la acción de las celulasas de este hongo. La β -glucosidasa hidroliza la celobiosa obtenida en dos moléculas de glucosa. Las celulasas se deben adsorber sobre la superficie de las partículas del sustrato antes de que tenga lugar la hidrólisis de la celulosa insoluble. La estructura tridimensional de estas partículas, en combinación con su tamaño y forma, determina si los enlaces β -glucosídicos son o no accesibles al ataque enzimático [87]. Lo anterior hace que la hidrólisis de la celulosa sea más lenta con respecto a otros biopolímeros. Por ejemplo, la velocidad de hidrólisis del almidón con amilasas es 100 veces más rápida que la velocidad de hidrólisis de la celulosa en condiciones industriales.

Los factores más importantes que se deben tener en cuenta para la sacarificación son el tiempo de reacción, la temperatura, el pH, la dosificación de enzima y la carga de sustrato. A través de ensayos en material lignocelulósico procedente de hojas de caña de azúcar, Hari Krishna *et al.* [89] encontraron los mejores valores de estos parámetros variando en cada serie experimental el valor de uno de estos factores, dejando los demás fijos. Los valores de la temperatura que correspondieron a mayores conversiones de celulosa (aprox. 65%) fueron de 50°C, aunque la variación no fue muy grande en el intervalo de 35-50°C. La mayor conversión se dio a un pH de 4,5 (70%), aunque no se presentaron variaciones bruscas en el intervalo de pH de 3,5-5,5. Aunque dosis de enzima de 100 FPU/g de celulosa provocaron casi un 100% de hidrólisis, esta cantidad no es justificable económicamente, por lo que se propone una dosis de 40 FPU/g de celulosa para la cual sólo se observa una disminución de la conversión de un 13%. Aunque menores concentraciones de sustrato inicial favorecieron la sacarificación (alcanzando una conversión del 92% para una carga de sustrato de 2,5%), se estableció un nivel del 10% como el más adecuado desde el punto de vista económico; mayores cargas de sustrato implicaron conversiones mucho menores en vista de la dificultad en el mezclado de los sólidos y la acumulación de inhibidores en el medio reaccionante. Si bien estas condiciones fueron halladas para un material en particular pretratado por alcalinización y las extrapolaciones a otras materias primas son arriesgadas debido a su gran diversidad, los valores encontrados están dentro de los reportados en la literatura para una amplia gama de materiales lignocelulósicos.

El esquema tecnológico clásico para convertir la biomasa pretratada en alcohol etílico involucra un proceso secuencial en el que luego de la hidrólisis de la celulosa en un biorreactor enzimático se lleva a cabo la fermentación del hidrolizado de celulosa en un fermentador empleando levaduras. Este proceso se conoce como hidrólisis y fermentación separadas (HFS o SHF, por sus siglas en inglés). La principal particularidad de un proceso de HFS es que se pueden garantizar las condiciones óptimas de temperatura y pH para cada etapa en forma independiente. En la Figura 2.2 se muestra el esquema general de este proceso. En dependencia del tipo de

pretratamiento, la lignina se puede separar en esta etapa (como en el caso del método organosolv) o quedar contenida en las vinazas. La fracción sólida de la biomasa pretratada se envía al biorreactor de hidrólisis donde entra en contacto con las celulasas microbianas. Este esquema involucra la fermentación del hidrolizado de hemicelulosa con levaduras que asimilen pentosas (básicamente xilosa) en forma paralela a la fermentación de glucosa que se efectúa con *S. cerevisiae*.

La compañía BC Internacional Corp. (EUA) ha operado en Louisiana una planta piloto para la producción de etanol a partir de biomasa por HFS. Esta planta tiene una capacidad para procesar cerca de 500 ton/año de materiales lignocelulósicos. La Universidad de la Florida le ha conferido la licencia a esta compañía para la comercialización mundial de esta tecnología, incluyendo la patente del microorganismo utilizado en el proceso, una cepa recombinante de *Escherichia coli* a la cual se le han introducido genes de *Z. mobilis* que garantizan la biosíntesis de alcohol [90]. La compañía ha estado buscando inversionistas para un proyecto de 90 millones de dólares para la construcción de una planta que produzca 238.000 L EtOH/d a partir de bagazo de caña, pero ésta aún no se ha iniciado. De hecho la tecnología de HFS es la que más posibilidades tiene de ser implementada comercialmente a gran escala. Por ejemplo la compañía Abengoa Bioenergía anunció la construcción de la primera planta productora de alcohol carburante en el mundo localizada en España con una capacidad de 5 mill L anuales de etanol [91]; la conversión de la paja de trigo y de cebada se hará precisamente mediante un proceso de HFS como el ilustrado en el diagrama de la Figura 2.2, pero sin fermentación de pentosas.

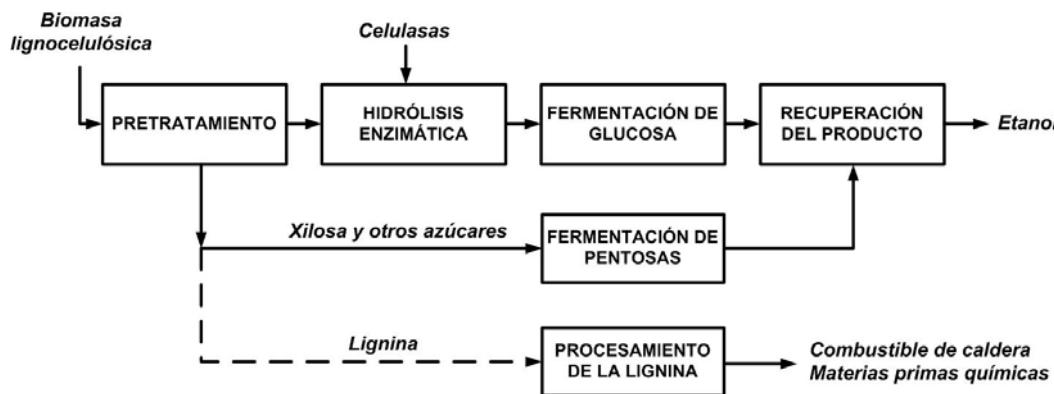


Figura 2.2. Esquema general del proceso de producción de alcohol carburante a partir de materiales lignocelulósicos por HFS.

Cuando se emplea una configuración que implica un proceso de HFS, el hidrolizado de hemicelulosa una vez destoxificado se puede unificar con el hidrolizado de celulosa que sale del biorreactor enzimático. La corriente resultante contiene mayoritariamente glucosa, pero también xilosa y otras hexosas liberadas durante el pretratamiento de la biomasa. El esquema más simple

involucra el cultivo de *S. cerevisiae* que convierte la glucosa presente en el medio en etanol, quedando la xilosa y demás hexosas sin utilizar. Esto implica una reducción en la cantidad de etanol que se podría obtener si se utilizara la xilosa y los demás azúcares. Para aumentar la cantidad de azúcares convertidos a etanol se puede emplear en lugar de *S. cerevisiae* una levadura que además de la glucosa también asimile la xilosa, pero en este caso las velocidades de utilización de la biomasa son menores con respecto a los microorganismos que sólo asimilan hexosas. Lo anterior como consecuencia del crecimiento diáuxico de este tipo de levaduras. Por esta razón se ha propuesto la implementación de fermentaciones secuenciales en las que *S. cerevisiae* utiliza la glucosa durante los primeros tres días de cultivo y luego se adicionan las levaduras asimiladoras de xilosa a fin de completar la conversión a etanol [92, 93]. Sin embargo los rendimientos alcanzados no han sido muy altos. Por lo anterior la configuración más perspectiva corresponde a la mostrada en la Figura 2.2 donde las dos fermentaciones se llevan a cabo en forma independiente.

Uno de los principales obstáculos en la fermentación de pentosas es que las productividades de etanol de las levaduras asimiladoras de pentosas son menores a las de los microorganismos que sólo asimilan hexosas. La comparación de los procesos de fermentación de glucosa y de pentosas para sistemas con productividades elevadas permite ilustrar este punto. La productividad de *S. cerevisiae* puede alcanzar 170 g/(L h) de etanol en el caso de un sistema continuo con recirculación de células mientras que la productividad de *Candida shehatae* a altas concentraciones de células sólo alcanza valores de 4,4 g/(L h) [34]. De otro lado, sólo se han reportado pocos casos en los que la inmovilización de estas levaduras incrementa la productividad de etanol [93] a diferencia de *S. cerevisiae* o *Z. mobilis* para los que la inmovilización sí representa una posibilidad de aumentar las productividades significativamente. Otra dificultad inherente a la fermentación de pentosas está relacionada con los requerimientos de oxígeno por parte de las levaduras asimiladores de pentosas, lo que implica la realización de un control cuidadoso de la concentración de oxígeno disuelto en el medio de cultivo. A pesar de las desventajas que presentan las levaduras capaces de asimilar pentosas, su estudio sigue representando un gran interés habida cuenta que la tecnología de conversión directa a etanol apenas está iniciando su desarrollo y considerando que en un futuro cercano se empezarán a implementar en el mundo plantas industriales procesadoras de biomasa para la producción de alcohol carburante. Por ello se continúa con la selección, caracterización y optimización de este tipo de microorganismos.

Como resultado de la gran cantidad de problemas sin resolver y la relativa inmadurez de las tecnologías relacionadas, el proceso de obtención de bioetanol a partir de biomasa lignocelulósica no ha sido llevado a escala comercial hasta la fecha. Esta situación muy seguramente cambiará en el futuro en virtud de la gran cantidad de investigaciones que se están realizando en el mundo en esta temática y donde la integración de procesos juega un papel fundamental atendiendo a la complejidad del proceso de transformación involucrado.

2.2.5. Separación y deshidratación de etanol

La separación y recuperación del alcohol etílico producido mediante diferentes esquemas y a partir de diversos tipos de materias primas, se hace prácticamente de la misma manera. La concentración de alcohol en los caldos de cultivo resultantes de los procesos de fermentación oscila entre 2,5 y 10% (p/p), por lo que es necesario concentrar el etanol hasta valores mayores a 99% (p/p) y obtener así alcohol anhidro (deshidratado) que es el utilizado en calidad de aditivo para la gasolina. Lo anterior debido a que la presencia de agua en el alcohol carburante puede conllevar a fallas durante la combustión en el motor. La primera etapa para la obtención de alcohol anhidro es la destilación convencional que eleva la concentración de alcohol en el caldo hasta un 45-50% (p/p). Luego se envía esta corriente a una columna de rectificación de donde se retira un destilado con una concentración que puede llegar al 90-92% (p/p) de etanol [94]. Debido a las propiedades físico-químicas de las mezclas alcohol-agua, es imposible retirar completamente el agua a presión atmosférica como consecuencia de la formación de una mezcla azeotrópica que no permite la separación total del alcohol y el agua sino sólo hasta concentraciones cercanas a 95,6% en peso (89,4% molar). Por lo anterior es necesario implementar procesos de separación no convencionales.

Entre los procesos de separación no convencionales se cuenta la destilación a bajas presiones, la destilación azeotrópica, la destilación extractiva, la destilación extractiva salina, la adsorción con tamices moleculares y la pervaporación. La destilación a vacío hace uso del cambio en el equilibrio de fases vapor-líquido a presiones inferiores a la atmosférica que conlleva a la desaparición del azeótropo. Debido a los altos costos energéticos, la destilación a bajas presiones no se utiliza a nivel industrial para deshidratar alcohol.

En su lugar se emplea la destilación azeotrópica consistente en la adición de un tercer componente a la mezcla etanol-agua que forma nuevos azeótropos que permiten una separación más fácil en esquemas tecnológicos que involucran dos o tres columnas de destilación (ver Figura 6.16). Entre las sustancias (llamadas *arrastradores*) que se agregan a las mezclas de etanol-agua resultantes del proceso de obtención de alcohol a partir de biomasa, de caña de azúcar o de almidón, se utiliza principalmente el benceno, aunque también el tolueno y el *n*-pentano. Se ha propuesto la utilización de *n*-octano como co-arrastrador junto con el benceno con el fin de disminuir los gastos energéticos del proceso tradicional [95]. Es posible reducir los costos de capital de este esquema de deshidratación pero al precio de aumentar los flujos de calor requeridos lo que se traduce en un incremento de los costos energéticos. Los parámetros que más influyen sobre estos costos son la relación de reflujo y el caudal de la corriente que se recircula a la columna azeotrópica proveniente de la columna de recuperación del arrastrador. Para estos parámetros de operación se han obtenido sus valores óptimos de acuerdo a consideraciones económicas [96]. Sin embargo la utilización de benceno no es deseable debido a sus propiedades carcinogénicas. Adicionalmente la destilación azeotrópica con este compuesto conlleva a la aparición de múltiples estados estables y la presencia

de una sensibilidad paramétrica respecto a pequeños cambios en la presión de la columna [97]. Debido a estas desventajas se ha tratado de implementar el uso de otros arrastradores menos contaminantes como el tolueno o el ciclohexano. En particular, algunas de las nuevas plantas productoras de alcohol carburante que se han montado en Brasil emplean el ciclohexano como arrastrador en un proceso de deshidratación por destilación azeotrópica.

Debido a las desventajas de la destilación azeotrópica se ha investigado la implementación de procesos de destilación extractiva. En este tipo de destilación, se agrega una tercera sustancia denominada *disolvente*, la cual modifica la volatilidad relativa de los componentes de la mezcla etanol-agua sin formar nuevos azeótropos, permitiendo de esta forma la separación (ver Figura 6.18). El disolvente agregado debe ser de baja volatilidad para que su separación en la segunda torre de destilación en donde se recupera, sea mucho más fácil. En calidad de disolvente se ha utilizado tradicionalmente etilenglicol, pero los costos energéticos son mayores comparados con la destilación azeotrópica con benceno. Sin embargo, bajo condiciones de operación específicas, la destilación extractiva puede ser competitiva energéticamente [98, 99]. Para el caso de plantas de producción de alcohol carburante de pequeña o mediana escala, los procesos de destilación extractiva por lotes son más adecuados que los continuos debido a su mayor flexibilidad para manejar la separación de pequeños volúmenes a partir de corrientes de alimentación con gran variabilidad en su composición en condiciones de costos de capital limitados. En particular, se ha abordado el problema de encontrar las mejores condiciones de operación para un proceso de destilación extractiva por lotes que incluye un único tanque situado entre dos columnas (una de rectificación y la otra de agotamiento) empleando etilenglicol como disolvente [100]. Una de las opciones que se puede considerar a fin de obtener un mayor grado de integración para los procesos de obtención de biocombustibles, consiste en la utilización del glicerol formado durante la producción de biodiesel a partir de aceites vegetales en calidad de solvente durante la deshidratación de etanol por destilación extractiva. Esta posibilidad representa una muy interesante alternativa para el empleo de las cada vez mayores cantidades de glicerol generadas durante la producción de diesel biológico.

En los últimos años se ha estudiado el empleo de agentes extractivos salinos como el acetato de potasio para implementarlos en los procesos de destilación extractiva. Estas sales son componentes no volátiles, lo que implica que el destilado obtenido en las columnas de destilación está libre de estos agentes extractivos haciendo que los costos energéticos sean menores. El efecto de la sal consiste en la solvatación preferencial de los iones formados por la dissociación de la sal con el componente menos volátil, lo que conduce a un incremento de la volatilidad relativa del componente más volátil (el etanol). Para la deshidratación de etanol usando acetato de potasio se han simulado varias configuraciones que implican la recuperación de la sal mediante secado por aspersión con una posible etapa intermedia de evaporación de efecto múltiple [101]. Esta sal no es tóxica, lo que indica que este proceso puede sustituir la destilación azeotrópica tradicional que usa

un arrastrador muy tóxico: el benceno. Se han desarrollado modelos rigurosos de destilación extractiva salina para sistemas etanol-agua-CaCl₂ que tienen en cuenta la contribución de la sal a la entalpía de la fase líquida [102]. De esta manera y a partir de un punto de partida teórico se ha predicho la obtención de etanol libre de agua usando CaCl₂ como agente de separación. Además de las sales inorgánicas, se está estudiando cada vez más la posibilidad de emplear polímeros hiper-ramificados como poliesteramidas y poliésteres hiper-ramificados en la separación por destilación extractiva de mezclas de etanol-agua. Estos polímeros exhiben una notable eficiencia y selectividad, a la vez que sus características físico-químicas pueden ser escogidas a voluntad en dependencia de la aplicación requerida. La recuperación de estos polímeros se puede realizar por lavado, evaporación, secado o cristalización [103].

La adsorción es otra de las operaciones unitarias ampliamente usadas en la industria para la deshidratación del etanol. En trabajos realizados en la década de los 80's del siglo pasado se propuso la utilización de diferentes biomateriales en calidad de adsorbentes para la deshidratación del etanol tales como maíz, xilano, celulosa pura, residuos de maíz, harina de maíz, paja de trigo y bagazo de caña. Este tipo de materiales, cuya estructura está basada en polisacáridos, demostraron su capacidad para separar el agua del etanol [104-107]. En particular los granos rotos de maíz mostraron buenas propiedades para atrapar el agua en las soluciones acuosas de etanol. En principio, los gastos energéticos fueron menores a los de la destilación azeotrópica. La modificación enzimática usando α -amilasa de algunos materiales amiláceos contribuye a aumentar las propiedades adsorptivas del almidón [108, 109]. Sin embargo la adsorción de agua con los llamados tamices moleculares a fin de deshidratar el etanol ha sido la tecnología que más se ha desarrollado en la industria del alcohol carburante y que ha venido reemplazando a la destilación azeotrópica (ver Figura 6.20). Los tamices moleculares son materiales granulares rígidos de forma esférica o cilíndrica elaborados a partir de aluminosilicatos de potasio. Se clasifican de acuerdo al diámetro nominal de la gran cantidad de poros internos que permiten al acceso al volumen libre intersticial que se encuentra en la estructura microcristalina de estos materiales. Para la deshidratación de etanol se emplean tamices con un diámetro promedio de los caminos intersticiales de 3 Angström (tamices Tipo 3Å). La molécula de agua tiene un diámetro menor que el de los caminos intersticiales de este tipo de tamices, mientras que la de etanol no. El agua se adsorbe en la superficie interna de los caminos en la superficie interna de la estructura de los tamices, lo que los hace muy adecuados para la separación de las mezclas etanol-agua resultantes de la destilación convencional [110].

La pervaporación (evaporación a través de membranas) es una operación basada en la separación de dos componentes mediante una membrana selectiva bajo un gradiente de presión en la que el componente que atraviesa la membrana se retira en forma de una corriente gaseosa (permeado) mientras el otro componente permanece en la fase líquida pudiéndose retirar como una corriente más concentrada (retenido) según se ilustra en la Figura 6.10. Esta operación empezó a

tener viabilidad industrial desde que en los años 80's del siglo pasado se desarrollaron las membranas compuestas de polivinil alcohol (PVA), las cuales presentan una alta selectividad al favorecer el paso de agua a través de ellas y un alto poder de retención de varios solventes orgánicos. Justamente las membranas PVA permiten el cambio del equilibrio de fases de las soluciones etanol-agua de tal manera que la transferencia de masas entre la fase líquida y la de vapor se determina por la membrana semipermeable y no por la interfase libre [111]. Por lo anterior es posible obtener soluciones concentradas de etanol por encima de su composición azeotrópica. La fuerza impulsora de la pervaporación se mantiene gracias a la aplicación de vacío del lado del permeado de la membrana. La fuerza guía se manifiesta en la diferencia de presiones parciales o de actividades del componente que atraviesa la membrana. Se han propuesto diferentes modificaciones químicas a las membranas de PVA para mejorar su relación hidrofílica-hidrofóbica con el fin de aumentar la selectividad y el *flux* de las mismas [112].

La pervaporación ofrece una serie de ventajas con respecto a la destilación azeotrópica o extractiva, toda vez que el producto no posee trazas de arrastrador o disolvente; además, es fácilmente ajustable y muy flexible con respecto a los cambios en las concentraciones de la alimentación, teniendo una puesta en marcha y una parada del proceso que requieren un mínimo de mano de obra y supervisión. Finalmente, las unidades de pervaporación son compactas y requieren de no mucho espacio comparado con las grandes torres de destilación azeotrópica [111]. Al ser una operación que consume menos energía que las operaciones convencionales de destilación, el empleo de la pervaporación se ha mostrado muy perspectivo, máxime si se tiene en cuenta el constante desarrollo de las tecnologías de fabricación de membranas que han aumentado su selectividad e incrementado el *flux* de permeado (el flujo mísico por unidad de área que atraviesa la membrana). Además de las membranas planas, se han elaborado membranas de fibra hueca para aplicarlas a la deshidratación de alcohol etílico. Tsuyomoto *et al.* [113] obtuvieron este tipo de membranas a través de la hidrólisis parcial de poliacrilonitrilo para introducir grupos carboxílicos y obtener un complejo poliónico. Actualmente existen alrededor de 100 plantas instaladas para la deshidratación de etanol e isopropanol en el mundo [114], algunas de ellas ubicadas en plantas de producción de etanol a partir de maíz. Sin embargo, el factor limitante principal de este tipo de tecnologías lo constituye el precio de las membranas y su limpieza y mantenimiento.

2.2.6. Tratamiento de efluentes

La producción de alcohol carburante genera residuos sólidos, emisiones atmosféricas y efluentes líquidos. Las emisiones atmosféricas corresponden en su mayoría a los gases de salida de los fermentadores los cuales se lavan con agua a fin de recuperar el etanol volatilizado durante el cultivo de los microorganismos. Los gases de salida del lavador contienen mayoritariamente dióxido de carbono que se libera en la atmósfera. El CO₂ se puede emplear en bebidas gaseosas o para la fabricación de hielo seco. Sin embargo estos gases liberados se deben considerar en el

cálculo de los impactos ambientales de los proyectos de producción de alcohol carburante. Al respecto cabe anotar que debido a que se emplea biomasa para su obtención, el bioetanol presenta en la práctica emisiones netas de dióxido de carbono cercanas a cero por cuanto la biomasa vegetal ya fijó CO₂ durante su crecimiento, el cual se libera durante la combustión del alcohol carburante en los motores, a diferencia de los combustibles fósiles que liberan a la atmósfera cantidades adicionales de CO₂ que se fijaron millones de años atrás.

Los residuos sólidos que se forman durante la producción de alcohol carburante están muy ligados a la materia prima de la cual se produce. En la producción de etanol a partir de caña de azúcar se generan grandes cantidades de bagazo. Este material se emplea como combustible debido a su alto contenido calórico. De hecho la combustión de bagazo permite producir el vapor requerido por el proceso de transformación de la caña hasta etanol. El bagazo también puede cubrir las necesidades de energía eléctrica del proceso si se emplean esquemas de cogeneración, pudiéndose inclusive generar un excedente de electricidad que se puede comercializar en la red eléctrica [115, 116]. Por su parte, en el proceso de producción de etanol a partir de maíz por molienda en seco, la gran mayoría de los sólidos se concentran en los DDGS por lo que la generación de residuos sólidos es limitada [117]. Si se emplea la molienda húmeda, los sólidos generados hacen parte de los diferentes subproductos del proceso, entre ellos la harina de gluten de maíz y el alimento de gluten de maíz. En el caso de la producción de maíz a partir de yuca, los residuos sólidos corresponden a la cáscara de las raíces la cual se puede aprovechar mediante el cultivo de hongos macromicetos, lo mismo que el residuo fibroso que resulta de separar los sólidos de las vinazas ligeras. Este residuo se puede utilizar en alimentación animal o se puede aprovechar como sustrato de fermentaciones en medio sólido. La producción de etanol a partir de biomasa lignocelulósica tiene como principal material sólido generado la lignina. Este polímero se puede separar en la etapa de pretratamiento en dependencia del método empleado (pretratamiento con solventes, deslignificación oxidativa), aunque generalmente pasa a través del proceso para finalmente hacer parte de las vinazas. La separación de las vinazas ligeras permite la obtención de la lignina la cual, a semejanza del bagazo, tiene un alto contenido calórico por lo que se puede utilizar como combustible de calderas para la cogeneración del vapor y la electricidad requeridos por el proceso [118, 119].

La mayor corriente de residuos del proceso de producción de alcohol carburante son las vinazas. Las vinazas representan la corriente líquida residual obtenida después de la destilación del etanol a partir del mosto fermentado y contienen tanto material soluble como suspendido. Las características de las vinazas dependen del tipo de materia prima utilizada lo mismo que de la configuración del proceso productivo. Las vinazas presentan altos contenidos de materia orgánica expresados como demanda biológica de oxígeno (DBO₅=30.000-60.000 mg/L). Wilkie *et al.* [120] han revisado las características de varios tipos de vinazas para diferentes procesos de producción de etanol incluyendo indicadores como la DQO, la DBO y los rendimientos de vinazas (ver Tabla 2.5). Las vinazas del proceso que emplea melazas de caña de azúcar son las que tienen mayores cargas

contaminantes en términos tanto de DQO y DBO como de su contenido de potasio, fósforo y sulfatos [121]. Por su parte las vinazas de jugo de caña de azúcar exhiben menores niveles de DBO y DQO.

Tabla 2.5. Principales características de las vinazas generadas en varios procesos de producción de etanol.

Materia prima	Rendimiento de etanol, L/kg M.P.	Rendimiento de vinazas, L/kg M.P.	DBO ₅ , g/L	DQO, g/L	Rendimiento de DQO, kg/kg M.P.	Rendimiento de DQO, kg/L EtOH
Melazas de remolacha	0,020	0,22	38,0	65	0,014	0,70
Melazas de caña	0,210	2,52	45,0	113	0,280	1,33
Jugo de caña	0,067	1,33	12,0	25	0,030	0,45
Maíz	0,379	6,29	37,0	56	0,349	0,92
CDB/AC (B.S.)	-	5,50	37,7	110	0,572	-
CDB/AD (B.S.)	-	3,80	31,1	110	0,418	-
Madera blanda (<i>Pinus radiata</i>)	0,250	20,4	13,2	25,5	0,520	2,05

AC – pretratamiento con ácido concentrado, AD – pretratamiento con ácido diluido, B.S. – peso en base seca, CDB – combustible derivado de basura, M.P. – materia prima.

Adaptada de Wilkie *et al.* [120].

Debido al elevado nivel de materia orgánica contenida en las vinazas se deben implementar métodos de aprovechamiento o tratamiento de estos efluentes. Entre los métodos más utilizados actualmente para el aprovechamiento de las vinazas se cuentan el reciclaje, la irrigación y el compostaje. Sin embargo existe una gama relativamente amplia de posibilidades tanto para el tratamiento y disposición de las vinazas como para la obtención de productos de valor agregados a partir de ellas, las cuales se ilustran esquemáticamente en la Figura 2.3. Los procedimientos más empleados para disminuir los costos del tratamiento de las vinazas así como su impacto ambiental son la recuperación de sólidos con el reciclaje de la fracción líquida obtenida (muy empleada en la producción de etanol a partir de maíz), la irrigación de cultivos particularmente de la caña, la evaporación con fines de fertilización y la digestión anaeróbica. Cabe destacar que aunque el reciclaje de vinazas a la etapa de preparación de medios de cultivo o de fermentación permite disminuir el volumen de vinazas generadas (desde aproximadamente 12 L de vinazas por litro de etanol producido a 2 L/L EtOH), el contenido de materia orgánica de las vinazas así obtenidas es muy alto, lo cual se evidencia en los elevados valores de sólidos suspendidos (medidos por ejemplo mediante los grados Brix) con lo que este método de disminución del impacto ambiental de las vinazas no es en realidad muy efectivo. Entre los métodos novedosos de tratamiento de vinazas se ha propuesto el tratamiento de las mismas con agua en condiciones supercríticas, la cual conduce a una oxidación de las mismas y a una drástica reducción de su impacto ambiental [122].

2.3. Consideraciones Finales

En este capítulo se evidencia la gran variedad de tecnologías de conversión de las materias primas estudiadas en alcohol carburante. Esta gran diversidad es característica no sólo de aquellos procesos que emplean materias primas alternativas como la biomasa lignocelulósica, sino también de procesos considerados maduros tecnológicamente como la producción de etanol a partir de la caña de azúcar. Adicionalmente, se debe tener en cuenta que muchas de las opciones de procesamiento descritas tienen un diferente nivel de desarrollo lo que hace que el abanico de posibles tecnologías que se pueden aplicar en cada etapa es muy amplio. Lo anterior implica grandes posibilidades y oportunidades en la síntesis de esquemas tecnológicos de alto desempeño para la obtención de bioetanol, pero a la vez significa un reto debido a la complejidad del objeto de estudio y la multiplicidad de configuraciones posibles.

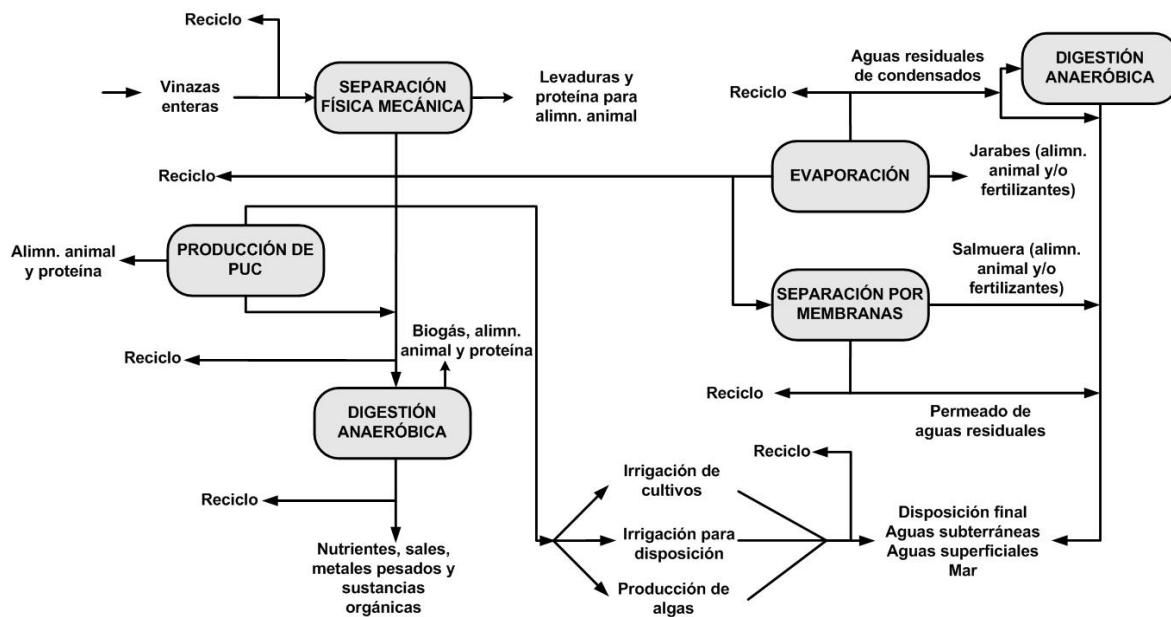


Figura 2.3. Posibilidades de tratamiento y aprovechamiento de las vinazas generadas durante la producción de alcohol carburante. PUC – proteína unicelular. Adaptada de Wilkie *et al.* [120].

Cabe destacar la gran variedad de métodos de pretratamiento de la biomasa lignocelulósica (Anexo I). Muchas de las tecnologías de pretratamiento apenas están en su fase experimental a nivel de laboratorio, mientras otras se consideran suficientemente maduras. En este trabajo se seleccionaron precisamente los dos métodos de pretratamiento de mayor desarrollo relativo durante la realización de la síntesis de procesos de producción de etanol a partir del material lignocelulósico seleccionado (el bagazo de caña): el pretratamiento con ácido diluido y la explosión a vapor. Indudablemente, la evaluación de todos los esquemas de pretratamiento consignados en el

Anexo I representa una tarea de gran importancia pero su realización depende de la disponibilidad de datos o modelos adecuados y confiables que se puedan aplicar a las condiciones industriales actuales. Esta condición sí se verifica en el caso de los dos métodos de pretratamiento escogidos.

2.4. Referencias

1. Sheehan J., Himmel M. (1999). Enzymes, energy, and the environment: A strategic perspective on the U.S. Department of Energy's research and development activities for bioethanol. *Biotechnology Progress*, 15: 817-827.
2. Nadim F., Zack P., Hoag G.E., Liu S. (2001). United States experience with gasoline additives. *Energy Policy*, 29: 1–5.
3. Thomas V., Kwong A. (2001). Ethanol as a lead replacement: phasing out leaded gasoline in Africa. *Energy Policy*, 29: 1133–1143.
4. Braids O. (2001). MTBE - panacea or problem. *Environmental Forensics*, 2: 189–196.
5. Cardona C.A., Pisarenko Yu.A., Serafimov L.A. (2000). ДИПЭ как альтернативная добавка к моторным топливам (DIPE como aditivo alternativo de combustibles para motor, en ruso). *Science and Technology of Hydrocarbons*, 4(11): 72-73.
6. Rasskazchikova T.V., Kapustin V.M., Karpov S.A. (2004). Ethanol as high-octane additive to automotive gasolines. Production and use in Russia and abroad. *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*, 40(4): 203-210.
7. Yüksel F., Yüksel B. (2004). The use of ethanol–gasoline blend as a fuel in an SI engine. *Renewable Energy*, 29: 1181-1191.
8. Canadian Renewable Fuels Association. (2000). *Environmental Benefits of Ethanol*. Canadian Renewable Fuels Association. Disponible en: <http://www.sentex.net/~crfa/emissionsimpact.html>. [Visitada en octubre de 2006].
9. Wang M., Saricks C., Santini D. (1999). *Effects of fuel ethanol use on fuel-cycle energy and greenhouse gas emissions*. Report no. ANL/ESD-38. Argonne, IL, EUA: Argonne National Laboratory, Center for Transportation Research. 32 p. Disponible en: www.transportation.anl.gov/pdfs/TA/58.pdf.
10. Patzek T.W., Anti S.-M., Campos R., Ha K.W., Lee J., Li B., Padnick J., Yee S.-A. (2005). Ethanol from corn: Clean renewable fuel for the future, or drain on our resources and pockets? *Environment, Development and Sustainability*, 7: 319-336.
11. Pimentel D. (2003). Ethanol fuels: energy balance, economics, and environmental impacts are negative. *Natural Resources Research*, 12(2): 127-134.
12. Shapouri H., Duffield J.A., Wang M. (2003). The energy balance of corn ethanol revisited. *Transactions of the ASAE*, 46(4): 959-968.
13. Ancillotti F., Fattore V. (1998). Oxygenate fuels: Market expansion and catalytic aspect of synthesis. *Fuel Processing Technology*, 57: 163–194.
14. Ghosh P., Ghose T.K. (2003). Bioethanol in India: Recent past and emerging future. *Advanced Biochemical Engineering and Biotechnology*, 85: 1–27.
15. Chaves M. (2004). Etanol: un biocombustible para el futuro. En: *Antecedentes y Capacidad Potencial de Cogenerar Energía y Producir Etanol por Parte del Sector Azucarero Costarricense*. San José, Costa Rica.
16. Renewable Fuels Association. (2007). *Industry statistics*. Renewable Fuels Association. Disponible en: <http://www.ethanolrfa.org/industry/statistics>. [Visitada en septiembre de 2007].
17. Murray D. (2005). *Ethanol's potential: Looking beyond corn*. Eco-Economy Updates. Earth Policy Institute. Disponible en: <http://earth-policy.org/Updates/2005/Update49.htm>. [Visitada en julio de 2005].
18. Berg C. (2004). *World Fuel Ethanol. Analysis and Outlook*. F.O. Licht. Disponible en: <http://www.distill.com/World-Fuel-Ethanol-A&O-2004.html>. [Visitada en febrero de 2005].

19. Claassen P.A.M., van Lier J.B., López Contreras A.M., van Niel E.W.J., Sijtsma L., Stams A.J.M., de Vries S.S., Weusthuis R.A. (1999). Utilisation of biomass for the supply of energy carriers. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 52: 741-755.
20. Chum H.L., Overend R.P. (2001). Biomass and renewable fuels. *Fuel Processing Technology*, 171: 187–195.
21. Pandey K., Agarwal P.K. (1993). Effect of EDTA, potassium ferrocyanide, and sodium potassium tartarate on the production of ethanol from molasses by *Saccharomyces cerevisiae*. *Enzyme and Microbial Technology*, 15: 887-898.
22. Narendra Nath N.V., Thomas K.C., Ingledew W.M. (2000). *Use of urea hydrogen peroxide in fuel alcohol production*. Patente de Canadá CA2300807.
23. Alfenore S., Cameleyre X., Benbadis L., Bideaux C., Uribelarrea J.-L., Goma G., Molina-Jouve C., Guillouet S.E. (2004). Aeration strategy: a need for very high ethanol performance in *Saccharomyces cerevisiae* fed-batch process. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 63: 537–542.
24. Kargupta K., Datta S., Sanyal S.K. (1998). Analysis of the performance of a continuous membrane bioreactor with cell recycling during ethanol fermentation. *Biochemical Engineering Journal*, 1: 31-37.
25. Bullock G.E. (2002). *Ethanol from sugarcane*. Sugar Research Institute, Australia. 102 p.
26. Acevedo A., Godoy R., Bolaños G. (2003). Incremento de la producción de alcohol en fermentación de melazas mediante la utilización del complejo enzimático Rhizozyme. En: *XXII Congreso Colombiano de Ingeniería Química*. Bucaramanga, Colombia.
27. Carrascosa A.V. (2006). *Obtención de etanol en condiciones de alta presión osmótica mediante Schizosaccharomyces pombe (CECT 12775)*. Patente de España ES2257206.
28. Londoño L.F. (2007). *Informe anual. Sector azucarero colombiano*. Asociación de Cultivadores de Caña de Azúcar de Colombia (Asocaña). Disponible en: <http://www.asocana.com.co/informes/Default.aspx>. [Visitada en septiembre de 2007].
29. Jeffries T.W. (2005). Ethanol fermentation on the move. *Nature Biotechnology*, 23(1): 40-41.
30. Ostergaard S., Olsson L., Nielsen J. (2000). Metabolic engineering of *Saccharomyces cerevisiae*. *Microbiology and Molecular Biology Reviews*, 64(1): 34-50.
31. Doelle M.B., Doelle W. (1989). Ethanol production from sugar cane syrup using *Zymomonas mobilis*. *Journal of Biotechnology*, 11: 25-36.
32. Grote W., Rogers P.L. (1985). Ethanol production from sucrose-based raw materials using immobilized cells of *Zymomonas mobilis*. *Biomass*, 8: 169-184.
33. Lee W.-C., Huang C.-T. (2000). Modeling of ethanol fermentation using *Zymomonas mobilis* ATCC 10988 grown on the media containing glucose and fructose. *Biochemical Engineering Journal*, 4: 217–227.
34. Olsson L., Hahn-Hägerdal B. (1996). Fermentation of lignocellulosic hydrolysates for ethanol production. *Enzyme and Microbial Technology*, 18: 312-331.
35. Gong C.S., Cao N.J., Du J., Tsao G.T. (1999). Ethanol production from renewable resources. *Advances in Biochemical Engineering/Biotechnology*, 65(207-241).
36. Jeffries T.W., Jin Y.-S. (2000). Ethanol and thermotolerance in the bioconversion of xylose by yeasts. *Advances in Applied Microbiology*, 47: 221-268.
37. Ryabova O.B., Chmil O.M., Sibirny A.A. (2003). Xylose and cellobiose fermentation to ethanol by the thermotolerant methylotrophic yeast *Hansenula polymorpha*. *FEMS Yeast Research*, 4: 157-164.
38. McMillan J.D. (1997). Bioethanol production: status and prospects. *Renewable Energy*, 10(2/3): 295-302.
39. Wyman C.E. (1994). Ethanol from lignocellulosic biomass: Technology, economics, and opportunities. *Bioresource Technology*, 50: 3-16.
40. Baskaran S., Ahn H.-J., Lynd L.R. (1995). Investigation of the ethanol tolerance of *Clostridium thermosaccharolyticum* in continuous culture. *Biotechnology Progress*, 11: 276-281.
41. Szczodrak J., Fiedurek J. (1996). Technology for conversion of lignocellulosic biomass to ethanol. *Biomass and Bioenergy*, 10(5/6): 367-375.
42. Moreira J.S. (2000). Sugarcane for energy – recent results and progress in Brazil. *Energy for Sustainable Development*, 4(3): 43-54.
43. Kosaric N., Velikonja J. (1995). Liquid and gaseous fuels from biotechnology: challenge and opportunities. *FEMS Microbiology Reviews*, 16: 111-142.

44. Echegaray O., Carvalho J., Fernandes A., Sato S., Aquarone E., Vitolo M. (2000). Fed-batch culture of *Saccharomyces cerevisiae* in sugarcane blackstrap molasses: invertase activity of intact cells in ethanol fermentation. *Biomass and Bioenergy*, 19: 39–50.
45. Monte Alegre R., Rigo M., Joekes I. (2003). Ethanol fermentation of a diluted molasses medium by *Saccharomyces cerevisiae* immobilized on chrysotile. *Brazilian Archives of Biology and Technology*, 46(4): 751-757.
46. Gil G.H., Jones W.J., Tornabene T.G. (1991). Continuous ethanol production in a two-stage, immobilized/suspended-cell bioreactor. *Enzyme and Microbial Technology*, 13: 390-399.
47. Kida K., Morimura S., Kume K., Suruga K., Sonoda Y. (1991). Repeated-batch ethanol fermentation by a flocculating yeast, *Saccharomyces cerevisiae* IR-2. *Journal of Fermentation and Bioengineering*, 71(5): 340-344.
48. Morimura S., Zhong Y.L., Kida K. (1997). *Ethanol production by repeated-batch fermentation at high temperature in a molasses medium containing a high concentration of total sugar by a thermotolerant flocculating yeast with improved salt-tolerance*. Journal of Fermentation and Bioengineering. Vol. 83. 271-274 p.
49. Hawgood N., Evans S., Greenfield P.F. (1985). Enhanced ethanol production in multiple batch fermentations with an auto-flocculating yeast strain. *Biomass*, 7: 261-278.
50. Hojo O., Hokka C.O., Souto Maior A.M. (1999). Ethanol production by a flocculant yeast strain in a CSTR type fermentor with cell recycling. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 77-79: 535-545.
51. Ehnstroem L.K.J. (1984). *Fermentation method*. Patente de Estados Unidos US4460687.
52. Kida K., Asano S.I., Yamadaki M., Iwasaki K., Yamaguchi T., Sonoda Y. (1990). Continuous high-ethanol fermentation from cane molasses by a flocculating yeast. *Journal of Fermentation and Bioengineering*, 69(1): 39-45.
53. Kuriyama H., Ishibashi H., Umeda I., T. M., Kobayashi H. (1993). Control of yeast flocculation activity in continuous ethanol fermentation. *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 26(4): 429-431.
54. Wieczorek A., Michalski H. (1994). Continuous ethanol production by flocculating yeast in the fluidized bed bioreactor. *FEMS Microbiology Reviews*, 14: 69-74.
55. Costa A.C., Atala D.I.P., Maugeri F., Maciel R. (2001). Factorial design and simulation for the optimization and determination of control structures for an extractive alcoholic fermentation. *Process Biochemistry*, 37: 125–137.
56. Cysewski G.R., Wilke C.R. (1977). Rapid ethanol fermentations using vacuum and cell recycle. *Biotechnology and Bioengineering*, 19: 1125-1143.
57. Maiorella B.L., Blanch H.W., Wilke C.R. (1984). Economic evaluation of alternative ethanol fermentation processes. *Biotechnology and Bioengineering*, 26: 1003-1025.
58. Shabtai Y., Chaimovitz S., Freeman A., E. K.-K., Linder C., Nemas M., Perry M., O. K. (1991). Continuous ethanol production by immobilized yeast reactor coupled with membrane pervaporation unit. *Biotechnology and Bioengineering*, 38: 869-876.
59. Caicedo L.A., Cuenca M.M., Díaz M. (2003). Escalado de la producción de etanol a nivel de planta piloto empleando un reactor con células inmovilizadas. En: *XXII Congreso Colombiano de Ingeniería Química*. Bucaramanga, Colombia.
60. Sheoran A., Yadav B.S., Nigam P., Singh D. (1998). Continuous ethanol production from sugarcane molasses using a column reactor of immobilized *Saccharomyces cerevisiae* HAU-1. *Journal of Basic Microbiology*, 38(2): 123–128.
61. Gilson C.D., Thomas A. (1995). Ethanol production by alginate immobilised yeast in a fluidised bed bioreactor. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 62: 38-45.
62. Wendhausen R., Fregonesi A., Moran P., Joekes I., Augusto J., Rodrigues R., Tonella E., Althoff K. (2001). Continuous fermentation of sugar cane syrup using immobilized yeast cells. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 91(1): 48–52.
63. Robertson G.H., Wong D.W.S., Lee C.C., Wagschal K., Smith M.R., Orts W.J. (2006). Native or raw starch digestion: A key step in energy efficient biorefining of grain. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 54: 353-365.
64. Nigam P., Singh D. (1995). Enzyme and microbial systems involved in starch processing. *Enzyme and Microbial Technology*, 17: 770-778.

65. Pandey A., Nigam P., Soccol C.R., Soccol V.T., Singh D., Mohan R. (2000). Advances in microbial amylases. *Biotechnology And Applied Biochemistry*, 31: 135-152.
66. Shigechi H., Fujita Y., Koh J., Ueda M., Fukuda H., Kondo A. (2004). Energy-saving direct ethanol production from low-temperature-cooked corn starch using a cell-surface engineered yeast strain co-displaying glucoamylase and α -amylase. *Biochemical Engineering Journal*, 18: 149-153.
67. Gulati M., Kohlman K., Ladish M.R., Hespell R., Bothast R.J. (1996). Assessment of ethanol production options for corn products. *Bioresource Technology*, 5: 253-264.
68. McAloon A., Taylor F., Yee W., Ibsen K., Wooley R. (2000). *Determining the cost of producing ethanol from corn starch and lignocellulosic feedstocks*. Technical Report NREL/TP-580-28893. Golden, CO (USA): National Renewable Energy Laboratory. 35 p.
69. Observatorio Agrocadenas Colombia. (2006). *Segundo informe de coyuntura maíz 2006*. Ministerio de Agricultura y Desarrollo Rural. Disponible en: <http://www.agrocadenas.gov.co/home.htm>. [Visitada en febrero de 2007].
70. Barber A.R., Henningsson M., Pamment N.B. (2002). Acceleration of high gravity yeast fermentations by acetaldehyde addition. *Biotechnology Letters*, 24: 891-895.
71. Jones A.M., Ingledew W.M. (1994). Fuel alcohol production: Appraisal of nitrogenous yeast foods for very high gravity wheat mash fermentation. *Process Biochemistry*, 29: 483-488.
72. Jones A.M., Ingledew W.M. (1994). Fuel alcohol production: Assessment of selected commercial proteases for very high gravity wheat mash fermentation. *Enzyme and Microbial Technology*, 16: 683-687.
73. Jones A.M., Ingledew W.M. (1994). Fermentation of very high gravity wheat mash prepared using fresh yeast autolysate. *Bioresource Technology*, 50: 97-101.
74. Wang S., Sosulski K., Sosulski F., Ingledew M. (1997). Effect of sequential abrasion on starch composition of five cereals for ethanol fermentation. *Food Research International*, 30(8): 603-609.
75. Wang S., Ingledew W.M., Thomas K., Sosulski K., Sosulski F. (1999). Optimization of fermentation temperature and mash specific gravity for fuel alcohol production. *Cereal Chemistry*, 76(1): 82-86.
76. Zhan X., Wang D., Tuinstra M.R., Bean S., Seib P.A., Sun X.S. (2003). Ethanol and lactic acid production as affected by sorghum genotype and location. *Industrial Crops and Products*, 18: 245-255.
77. Hosein R., Mellowes W.A. (1989). Malt hydrolysis of sweet-potatoes and eddoes for ethanol production. *Biological Wastes*, 29: 263-270.
78. Grassi G. (1999). Modern bioenergy in the European Union. *Renewable Energy*, 16: 985-990.
79. Winner Network. (2002). *Village Level Bioenergy System Based on Sweet Sorghum*. Disponible en: <http://www.w3c.org/TR/1999/REC-html401-19991224/loose.dtd/>. [Visitada en octubre de 2004].
80. du Preez J.C., de Jong F., Botes P.J., Lategan P.M. (1985). Fermentation alcohol from grain sorghum starch. *Biomass*, 8: 101-117.
81. Sun Y., Cheng J. (2002). Hydrolysis of lignocellulosic materials for ethanol production: a review. *Bioresource Technology*, 83: 1-11.
82. Berg C. (2001). *World Fuel Ethanol. Analysis and Outlook*. F.O. Licht. Disponible en: <http://www.agra-europe.co.uk/FOLstudies> /FOL-Spec04.html. [Visitada en marzo de 2004].
83. Lynd L.R. (1996). Overview and evaluation of fuel ethanol from cellulosic biomass: Technology, economics, the environment, and policy. *Annual Review of Energy and the Environment*, 21: 403-465
84. Mosier N., Wyman C., Dale B., Elander R., Lee Y.Y., Holtzapffe M., Ladisch M. (2005). Features of promising technologies for pretreatment of lignocellulosic biomass. *Bioresource Technology*, 96: 673-686.
85. Palmqvist E., Hahn-Hägerdal B. (2000). Fermentation of lignocellulosic hydrolysates. I: inhibition and detoxification. *Bioresource Technology*, 74: 17-24.
86. Palmqvist E., Hahn-Hägerdal B. (2000). Fermentation of lignocellulosic hydrolysates. II: inhibitors and mechanisms of inhibition. *Bioresource Technology*, 74: 25-33.
87. Zhang Y.-H.P., Lynd L.R. (2004). Toward an aggregated understanding of enzymatic hydrolysis of cellulose: Noncomplexed cellulose systems. *Biotechnology and Bioengineering*, 8(7): 797-824.
88. Lynd L.R., Weimer P.J., van Zyl W.H., Pretorius I.S. (2002). Microbial cellulose utilization: Fundamentals and biotechnology. *Microbiology and Molecular Biology Reviews*, 66(3): 506-577.
89. Hari Krishna S., Prasanthi K., Chowdary G., Ayyanna C. (1998). Simultaneous saccharification and fermentation of pretreated sugar cane leaves to ethanol. *Process Biochemistry*, 33(8): 825-830.

90. Ingram L.O., Conway T., Alterthum F. (1991). *Ethanol production by Escherichia coli strains co-expressing Zymomonas PDC and ADH genes*. Patente de Estados Unidos US5000000.
91. Abengoa Bioenergy. (2005). *Planta de Biomasa de BCyL. La primera demostración comercial en el mundo de la tecnología de etanol procedente de biomasa realizada por Abengoa*. Abengoa Bioenergía. Disponible en: <http://www.abengoa-bioenergy.com/research/index.cfm?page=11&lang=2>. [Visitada en mayo de 2006].
92. Laplace J.M., Delgenes J.P., Moletta R., Navarro J.M. (1993). Cofermentation of glucose and xylose to ethanol by a respiratory-deficient mutant of *Saccharomyces cerevisiae* co-cultivated with a xylose-fermenting yeast. *Journal of Fermentation and Bioengineering*, 75(3): 207-212.
93. Chandrakant P., Bisaria V.S. (1998). Simultaneous bioconversion of cellulose and hemicellulose to ethanol. *Critical Reviews in Biotechnology*, 18(4): 295–331.
94. Aden A., Ruth M., Ibsen K., Jechura J., Neeves K., Sheehan J., Wallace B., Montague L., Slayton A., Lukas J. (2002). *Lignocellulosic biomass to ethanol process design and economics utilizing co-current dilute acid prehydrolysis and enzymatic hydrolysis for corn stover*. Technical Report NREL/TP-510-32438. Golden, CO (USA): National Renewable Energy Laboratory. 143 p.
95. Chianese A., Zinnamosca F. (1990). Ethanol dehydration by azeotropic distillation with a mixed-solvent entrainer. *The Chemical Engineering Journal*, 43: 59-65.
96. Mortaheb H.R., Kosuge H. (2004). Simulation and optimization of heterogeneous azeotropic distillation process with a rate-based model. *Chemical Engineering and Processing*, 43: 317–326.
97. Wolf Maciel M.R., Brito R.P. (1995). Evaluation of the dynamic behavior of an extractive distillation column for dehydration of aqueous ethanol mixtures. *Computers and Chemical Engineering*, 19(Suppl.): S405-S408.
98. Meirelles A., Telis V. (1994). Mass transfer in extractive distillation of ethanol/water by packed columns. *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 27(6): 824-827.
99. Meirelles A., Weiss S., Herfurth H. (1992). Ethanol dehydration by extractive distillation. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 53: 181-188.
100. Ruiz Ahón V., Luiz de Medeiros J. (2001). Optimal programming of ideal and extractive batch distillation: single vessel operations. *Computers and Chemical Engineering*, 25: 1115-1140.
101. Ligero E., Ravagnani T. (2003). Dehydration of ethanol with salt extractive distillation - a comparative analysis between processes with salt recovery. *Chemical Engineering and Processing*, 42: 543–552.
102. Llano-Restrepo M., Aguilar-Arias J. (2003). Modeling and simulation of saline extractive distillation columns for the production of absolute ethanol. *Computers and Chemical Engineering*, 27(4): 527–549.
103. Seiler M., Köhler D., Arlt W. (2003). Hyperbranched polymers: new selective solvents for extractive distillation and solvent extraction. *Separation and Purification Technology*, 30: 179-197.
104. Ladisch M.R., Dyck K. (1979). Dehydration of ethanol: New approach gives positive energy balance. *Science*, 205(4409): 898-900.
105. Hong J., Voloch M., Ladisch M.R., Tsao G.T. (1982). Adsorption of ethanol-water mixtures by biomass materials. *Biotechnology and Bioengineering*, 26: 725-730.
106. Ladisch M.R., Voloch M., Hong J., Bienkowski P., Tsao G.T. (1984). Cornmeal adsorber for dehydrating ethanol vapors. *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development* 23(3): 437-443.
107. Westgate P.J., Ladisch M.R. (1993). Sorption of organics and water on starch. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 32: 1676-1680.
108. Beery K.E., Ladisch M.R. (2001). Adsorption of water from liquid-phase ethanol-water mixtures at room temperature using starch-based adsorbents. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 40: 2112-2115.
109. Beery K.E., Ladisch M.R. (2001). Chemistry and properties of starch based dessicants. *Enzyme and Microbial Technology*, 28: 573-581.
110. Madson P.W., Monceaux D.A. (1995). *Fuel ethanol production*. En: Lyons T.P., Kelsall D.R., Murtagh J.E. (Eds.). *The Alcohol Textbook*. University Press: Nottingham pp 257-268.
111. Sander U., Soukup P. (1988). Design and operation of a pervaporation plant for ethanol dehydration. *Journal of Membrane Science*, 36: 463-475.

112. Chiang W.-Y., Chen C.-L. (1998). Separation of water-alcohol mixture by using polymer membranes - 6. Water-alcohol pervaporation through terpolymer of PVA grafted with hydrazine reacted SMA. *Polymer*, 39(11): 2227-2233.
113. Tsuyomoto M., Karakane H., Maeda Y., Tsugaya H. (1991). Development of polyion complex hollow fiber membrane for separation of water-ethanol mixtures. *Desalination*, 80: 139-158.
114. Baker R.W. (2004). *Membrane Technology and Applications*. Chichester, England: John Wiley & Sons. 552 p.
115. Asocaña. (2006). *Aspectos generales del sector azucarero*. Informe Anual 2005-2006. Asociación de Cultivadores de Caña de Azúcar de Colombia (Asocaña). 67 p.
116. Macedo I.C., Nogueira L.A.H. (2005). *Evaluation of ethanol production expansion in Brazil*, in *Biofuels (Biocombustíveis)*, Cadernos NAE / Núcleo de Assuntos Estratégicos da Presidência da República, EditorNúcleo de Assuntos Estratégicos da Presidência da República: Brasilia, Brazil. 113-220.
117. Belyea R.L., Rausch K.D., Tumbleson M.E. (2004). Composition of corn and distillers dried grains with solubles from dry grind ethanol processing. *Bioresource Technology*, 94: 293-298.
118. Wooley R., Ruth M., Sheehan J., Ibsen K., Majdeski H., Galvez A. (1999). *Lignocellulosic biomass to ethanol process design and economics utilizing co-current dilute acid prehydrolysis and enzymatic hydrolysis. Current and futuristic scenarios*. Technical Report NREL/TP-580-26157. Golden, CO, USA: National Renewable Energy Laboratory. 123 p.
119. Reith J.H., den Uil H., van Veen H., de Laat W.T.A.M., Niessen J.J., de Jong E., Elbersen H.W., Weusthuis R., van Dijken J.P., Raamsdonk L. (2002). Co-production of bioethanol, electricity and heat from biomass residues. En: *12th European Conference and Technology Exhibition on Biomass for Energy, Industry and Climate Protection*. Amsterdam, The Netherlands.
120. Wilkie A.C., Riedesel K.J., Owens J.M. (2000). Stillage characterization and anaerobic treatment of ethanol stillage from conventional and cellulosic feedstocks. *Biomass and Bioenergy*, 19: 63-102.
121. Sheehan G.J., Greenfield P.F. (1980). Utilisation, treatment and disposal of distillery wastewater. *Water Research*, 14: 257-277.
122. Goyes A., Bolaños G. (2005). Un estudio preliminar sobre el tratamiento de vinazas en agua supercrítica. En: *XXIII Congreso Colombiano de Ingeniería Química*. Manizales, Colombia.

3. Ingeniería de Procesos de Producción de Bioetanol y Oportunidades de Integración

Los nuevos desarrollos e innovaciones en la producción de alcohol carburante van de la mano del desarrollo de las diferentes tecnologías de conversión de una variedad relativamente grande de materias primas en bioetanol. En el capítulo anterior se destacaron las tecnologías existentes más importantes para la producción de alcohol etílico que han mostrado resultados satisfactorios a nivel industrial o semi-industrial en el objetivo de implementar procesos productivos más eficientes tanto desde el punto de vista técnico y económico, como desde la óptica de la conservación del medio ambiente. La complejidad del proceso de producción de bioetanol depende de la materia prima. De esta manera, el espectro de tecnologías diseñadas e implementadas va desde la simple conversión de materiales ricos en sacarosa por fermentación hasta la conversión multietapa de la biomasa lignocelulósica en etanol. La gran diversidad de alternativas tecnológicas requiere del análisis del proceso global junto con el diseño y desarrollo de cada una de las operaciones involucradas. Debido precisamente a esta diversidad en las rutas y medios de procesamiento, se hace necesario destacar aquellos enfoques que posibiliten la exploración y evaluación de una gran cantidad de alternativas perspectivas que se han venido planteando para mejorar el desempeño de los procesos de obtención de etanol a partir de diferentes materias primas.

Debido a la gran cantidad de tecnologías existentes y no completamente desarrolladas para la obtención de alcohol (en especial a partir de biomasa lignocelulósica), se hace necesario aplicar las herramientas de la ingeniería de procesos para el diseño de procesos de producción con niveles cada vez mayores de eficiencia y desempeño. Aplicada a la producción de bioetanol, la ingeniería de procesos busca la integración de todas las operaciones involucradas en la producción de alcohol carburante, la evaluación y optimización de las diferentes configuraciones de procesos y la diversificación de productos, incluyendo aquellos que no sean combustibles. En particular, las diferentes metodologías de la ingeniería de procesos en el caso de la obtención de bioetanol, pueden contribuir directamente al análisis y evaluación de otras alternativas de pretratamiento de la materia prima en virtud de la gran influencia de esta etapa sobre el proceso subsiguiente. Asimismo, la integración permite el estudio de la influencia que tienen los cambios en la composición y origen de la materia prima sobre su conversión a alcohol. Igualmente, se puede esclarecer el impacto de tecnologías específicas sobre el proceso global y sus costos mediante un mejoramiento de las herramientas de diseño básico de procesos. Lo anterior posibilita el desarrollo de bioprocessos integrados que combinan, por ejemplo, diferentes etapas en una sola unidad.

Conforme la base de conocimientos crece, los investigadores deben estar en capacidad de desarrollar comparaciones sustanciales entre las tecnologías y estudiar los efectos de los cambios en los parámetros de operación claves para la economía del proceso. Para ello se requiere el desarrollo de modelos avanzados para la optimización de los costos de producción del alcohol utilizando un enfoque sistémico que permita identificar oportunidades para superar las barreras tecnológicas [1]. En los años 80's del siglo pasado se redujeron los costos de producción del etanol, pero éstos se han nivelado desde 1991. Se teme que algunas tecnologías hayan alcanzado sus limitaciones intrínsecas y por lo tanto otras alternativas menos costosas y más efectivas pueden reemplazarlas. De ahí la importancia de la ingeniería de procesos en la búsqueda de tales alternativas.

El diseño de procesos eficientes para la producción de alcohol carburante implica la selección de las materias primas más apropiadas y la selección y definición de una configuración de proceso adecuada que haga posible la conversión de estas materias primas en el producto final que cumplan unas especificaciones dadas. La tarea de definir una configuración apropiada requiere la generación y evaluación de muchos esquemas tecnológicos del proceso para encontrar aquellos con mejores indicadores de desempeño. Esta etapa del proceso de diseño se denomina síntesis de procesos. Durante el análisis de procesos, se establece la estructura de las configuraciones sintetizadas a fin de mejorar el proceso a través de un conocimiento más detallado del mismo. En ambas etapas, el modelamiento y la simulación de procesos desempeñan un papel significativo.

3.1. Evaluación de Materias Primas

3.1.1. Materiales ricos en sacarosa

El bioetanol se puede producir a partir de materias primas que contengan azúcares fermentables, o que estén constituidos por polímeros que puedan dar lugar a azúcares fermentables como los materiales amiláceos o lignocelulósicos. En términos del diseño de procesos para la producción de etanol a partir de materiales ricos en azúcares, la disponibilidad y los costos de transporte de las materias primas continúan desempeñando un papel crucial cuando se proyecta la construcción de destilerías a pesar de la relativa madurez de las tecnologías de conversión utilizadas. Maiorella *et al.* [2] realizaron un análisis económico detallado de la producción de alcohol hidratado (azeotrópico) a partir de melazas de caña. Sus resultados mostraron que los costos de la materia prima comprenden hasta el 70% de los costos finales del etanol. Se han propuesto reglas para la optimización del tamaño de una planta de producción de etanol que permiten derivar una relación simple entre los costos de transporte de la caña y los costos de producción [3]; para una planta de tamaño óptimo los costos de transporte por unidad de etanol producido corresponden a 0,4-0,6 de los costos de producción unitarios en el caso de Australia. La mayor parte de esta fracción de costos corresponde al transporte de la caña como también ocurre en Colombia. Se ha

examinado la posibilidad de producir alcohol carburante a partir del jugo de sorgo dulce para la región del norte de China [4] concluyéndose que se deben diseñar plantas flexibles con la posibilidad de producir tanto alcohol como azúcar a partir del sorgo dulce considerando la volatilidad del mercado del azúcar. También se contempla la producción de etanol a partir del bagazo de sorgo dulce en lugar de quemarlo para obtener energía eléctrica. Cabe destacar el trabajo de Montoya y Quintero [5] sobre el análisis de un esquema tecnológico para la producción de alcohol carburante a partir de caña de azúcar mediante simulación empleando Aspen Plus, el cual fue realizado en el grupo de investigación en Procesos Químicos, Catalíticos y biotecnológicos de la Universidad Nacional de Colombia sede Manizales.

3.1.2. Materiales amiláceos

La importancia de la evaluación económica de la producción de etanol a partir de materiales ricos en almidón a pequeña escala se puede ilustrar con el trabajo de Batchelor *et al.* [6]. De acuerdo a estos autores para el caso del Reino Unido, si el precio por tonelada de trigo es de £115 los costos netos de etanol se calculan en £0,38 por litro, pero si el trigo se cultiva alrededor de la planta de producción lográndose un precio de £45 por tonelada, los costos del etanol pueden caer hasta £0,21 por litro. Tiffany y Eidman [7] proporcionan un modelo útil en hojas de cálculo que analiza los factores económicos asociados al éxito o fracaso de las plantas de producción de etanol por molienda seca de maíz; los precios del etanol, el maíz, el gas natural y los rendimientos de etanol pueden afectar drásticamente los márgenes netos de este tipo de plantas en los EUA. Estudios similares para el caso de la yuca en China [8] realizados mediante simulación empleando un modelo basado en Excel (Microsoft Corp., EUA), demostraron que la producción de etanol como oxigenante es factible económicamente si el precio de la yuca se mantiene bajo. El etanol puede llegar a ser un competidor serio de la gasolina si adicionalmente se aumentan los rendimientos del cultivo de yuca y se optimiza la obtención de co-productos. De hecho, la siembra de 200.000 ha de yuca tendría un impacto social significativo en la provincia de Guangxi en China. Igualmente es necesario destacar el trabajo de Montoya y Quintero [5] realizado en nuestro grupo de investigación y en el cual se analizó mediante simulación una configuración integrada para la producción de alcohol carburante a partir de maíz en las condiciones de Colombia.

3.1.3. Materiales lignocelulósicos

Las tecnologías para la producción de etanol a partir de biomasa lignocelulósica son más complejas que las correspondientes a los materiales ricos en azúcares o en almidón. Sin embargo, el hecho de que muchos materiales lignocelulósicos sean subproductos de las actividades agrícolas o residuos agroindustriales, ofrece posibilidades enormes para la producción de bioetanol a gran escala así como para su consumo global como combustible renovable. La evaluación de los costos de la biomasa es un aspecto muy importante el cual está relacionado con su disponibilidad en las

áreas circundantes a las plantas de producción de alcohol. Zhan *et al.* [9] indican que los costos de la materia prima dependen de la localización de la planta, del tamaño de la misma y del procedimiento para su adquisición. Mediante un modelo basado en un sistema de información geográfico empleando pasto de pradera como materia prima para el caso de Alabama (EUA), estos autores mostraron que es más adecuado pagar un precio específico por tonelada al proveedor de la materia prima y luego pagar los costos de transporte, que pagar un precio fijo por tonelada de materia prima despachada por el proveedor. Kumar *et al.* [10] han propuesto conceptualmente una forma interesante de integrar el transporte de la materia prima a una destilería y el proceso de sacarificación, proceso denominado sacarificación y transporte simultáneo. Estos autores consideran que la hidrólisis enzimática del rastrojo de maíz se puede realizar en las tuberías por donde se transporte este material; de esta manera, el rastrojo de maíz hidrolizado podría entrar directamente a la planta permitiendo ahorrar cerca de US¢0,2/litro de etanol.

Lynd *et al.* [11] proporcionan nuevos indicadores que muestran la influencia favorable de los co-productos obtenidos a partir de la fracción no carbohidratada de las materias primas sobre los costos efectivos de los carbohidratos utilizados para el procesamiento biológico. Estos indicadores evidencian que los procesos de conversión para la tecnología de molienda húmeda de maíz están lo suficientemente desarrollados hasta el punto que el precio de la materia prima representa el mayor porcentaje del valor total del producto y que los márgenes de los costos de procesamiento son relativamente pequeños. Este no es el caso de la biomasa lignocelulósica lo que demuestra la inmadurez relativa de las tecnologías desarrolladas para su conversión.

3.2. Esquemas Tecnológicos para la Producción de Etanol a partir de Biomasa

La gran variedad de métodos de pretratamiento de la biomasa ha conllevado al desarrollo de varias configuraciones para la producción de etanol. Se han empleado simuladores comerciales como Aspen Plus (Aspen Technology, Inc., EUA) para evaluar diferentes modificaciones al proceso global. Por ejemplo, se han analizado tres métodos de pretratamiento de pino (hidrólisis con ácido concentrado, hidrólisis en dos etapas por explosión a vapor usando SO₂ y ácido diluido, y explosión a vapor usando SO₂ seguida de hidrólisis enzimática) mostrándose que ninguno de los tres procesos estudiados se puede descartar como menos rentable [12]. En EUA, la producción de etanol a partir de biomasa se ha venido estudiando intensamente. Ingram *et al.* [13] han adelantado investigaciones sobre el desarrollo de cepas recombinantes de bacterias entéricas para usarlas durante la conversión de biomasa a etanol. La tecnología actual implica el empleo de cepas modificadas genéticamente de *E.coli*, las cuales tienen una habilidad natural para asimilar tanto las pentosas como las hexosas encontradas en la fracción líquida resultante del pretratamiento con ácido diluido de la biomasa. En

este caso, se han integrado al cromosoma bacteriano los genes principales que codifican la habilidad de producir etanol en forma homofermentativa obtenidos de *Z. mobilis*. La fracción sólida del pretratamiento que contiene celulosa y lignina se somete a sacarificación y fermentación simultáneas (SFS) utilizando una cepa recombinante de *Klebsiella oxytoca* con la habilidad de fermentar la celobiosa y la celotriosa eliminando así la necesidad de suplementar las celulasas de *T. reesei* con β -glucosidasa; esta cepa también contiene los genes que codifican la producción de etanol. El proceso propuesto se puede observar en la Figura 3.1a.

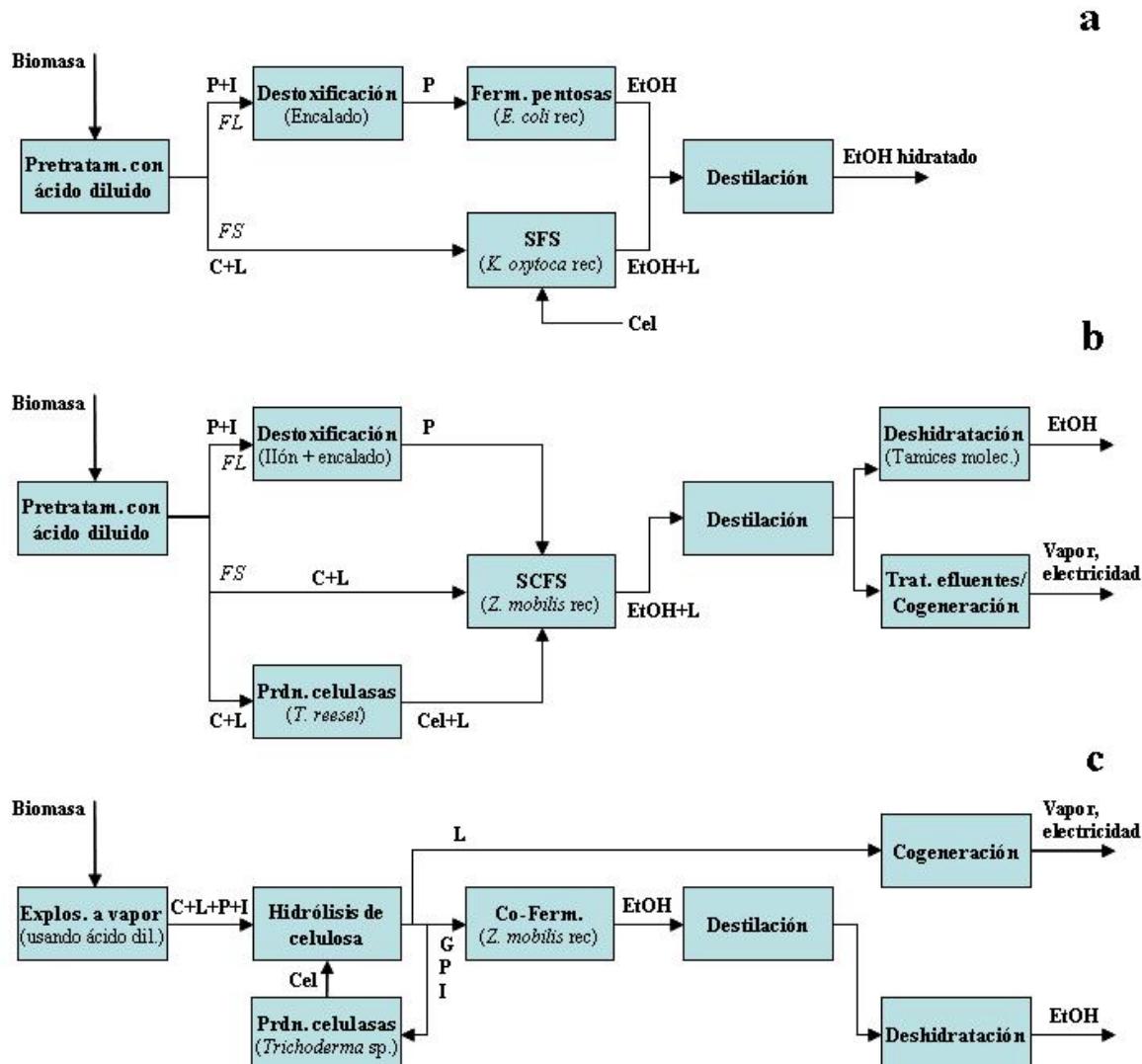


Figura 3.1. Algunas configuraciones propuestas para la producción de etanol a partir de biomasa. (a) Proceso basado en la utilización de bacterias entéricas [13]. (b) Proceso modelo del NREL [14]. (c) Proceso de Iogen [15]. Principales componentes de las corrientes: C, celulosa; L, lignina; G, glucosa; P, pentosas; I, inhibidores; Cel, celulasas; EtOH, etanol; FL, fracción líquida; FS, fracción sólida; rec, recombinante; H₂O₂, intercambio iónico.

El proceso modelo diseñado por el *National Renewable Energy Laboratory* de Estados Unidos (NREL) comprende una hidrólisis previa de la biomasa (madera de aspen) con ácido diluido seguida de un proceso de sacarificación y co-fermentación simultáneas (SCFS) que utiliza celulasas producidas *in situ* y *Z. mobilis* modificada genéticamente para que convierta tanto glucosa como xilosa en etanol (ver Figura 3.1b). El proceso emplea el vapor generado durante la combustión del metano formado en el tratamiento anaeróbico de las aguas residuales, así como durante la combustión de la lignina [14]. Se calcula que la producción de un litro de etanol por este proceso es de US\$0,396 [16]. La modificación actualizada de este proceso modelo se describe en [17] empleando como materia prima rastrojo de maíz. Se ha construido y operado una planta piloto para la conversión de biomasa en etanol con el propósito de apoyar a los socios industriales en la investigación y desarrollo de este proceso [18]. En esta planta se han realizado pruebas del proceso en régimen continuo usando fibra de maíz [19].

La corporación Iogen, el mayor productor de enzimas industriales en Canadá, desarrolló un proceso de hidrólisis y fermentación separadas (HFS) que comprende la explosión a vapor catalizada por ácido diluido y la remoción de la mayor parte del ácido acético liberado durante el pretratamiento, el empleo de *S. cerevisiae*, la destilación del caldo de cultivo, la deshidratación del etanol y la disposición de las vinazas en vertederos [15]. Las últimas modificaciones involucran la co-fermentación de hexosas y pentosas usando cepas recombinantes (ver Figura 3.1c).

Reith *et al.* [20] han revisado diferentes procesos para la conversión de biomasa en etanol y han concluido que, en las condiciones de Holanda, el pasto de borde de carretera, las copas de sauce y los residuos de la molienda de trigo podrían ser materias primas potenciales para la producción de alcohol carburante. Estos autores construyeron un modelo en Excel para la descripción genérica del proceso, el cual involucra la evaporación de la corriente que viene de la etapa de sacarificación de tal forma que la concentración de azúcares permita una concentración de al menos un 8,5% (vol.) de etanol en el caldo de cultivo. Adicionalmente, se seleccionó el pretratamiento alcalino debido a su poca o nula formación de inhibidores lo que evita la realización de la etapa de destoxicificación (ver Figura 3.2a). La evaluación de este proceso mostró que las celulasas disponibles actualmente comprenden el 36-45% de los costos de producción de etanol por lo que se requiere una reducción de 10 veces en su costo y una reducción del 30% en los costos de capital a fin de alcanzar unos costos de producción de etanol competitivos con respecto al etanol obtenido a partir de maíz.

Ghosh y Ghose [21] reportan el proceso modelo para la producción de bioetanol propuesto por el *Indian Institute of Technology* (IIT) el cual involucra dos etapas de pretratamiento: explosión a vapor seguida de un pretratamiento con solventes para la deslignificación de la biomasa (ver Figura 3.2b). Las pentosas liberadas se utilizan para la producción de proteína unicelular por

fermentación mientras que la celulosa se somete a SFS. El reactor de SFS se acopla con una cámara de vacío y tiene una alimentación de celulosa por etapas. Este proceso se ha probado en planta piloto empleando paja de arroz. Los resultados obtenidos muestran que los costos de producción son altos (US\$0,544/L) a pesar de que el producto final es alcohol hidratado (95% v/v). La posibilidad de emplear una deshidratación por adsorción en lugar de la destilación incrementa los costos en un 50%; el empleo de un pretratamiento con álcali también eleva los costos.

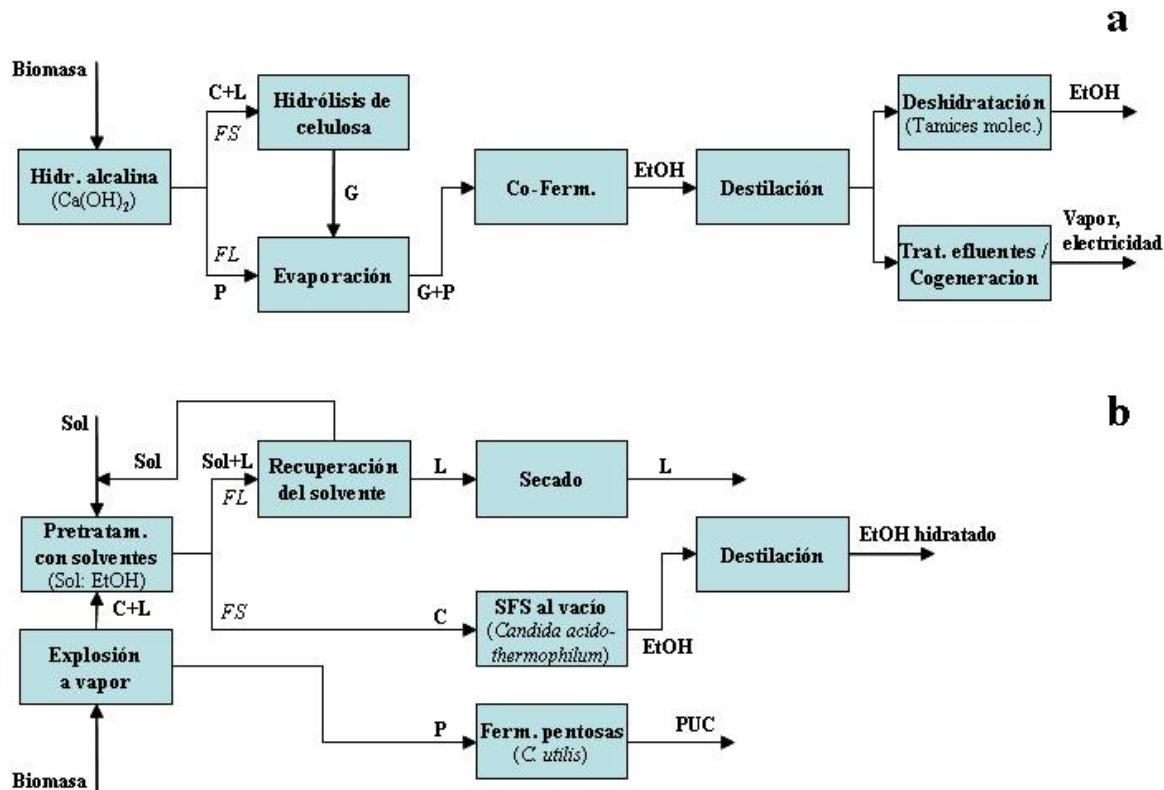


Figura 3.2. Algunas configuraciones propuestas para la producción de etanol a partir de biomasa. (a) Proceso propuesto en [20]. (b) Proceso Delhi de IIT [21]. Principales componentes de las corrientes: C, celulosa; L, lignina; G, glucosa; P, pentosas; I, inhibidores; Cel, celulosas; EtOH, etanol; Sol, solvente; PUC, proteína unicelular; FL, fracción líquida; FS, fracción sólida; rec, recombinante.

Se han propuesto otros esquemas que implican la utilización de diferentes métodos de pretratamiento actualmente en desarrollo como el proceso Lignol que hace uso del pretratamiento con solventes orgánicos para el procesamiento de maderas blandas [22]; como co-producto se obtiene una lignina de buena calidad que puede ser utilizada para la obtención de otros productos de valor agregado como derivados fenólicos. Gong *et al.* [23] reportan un proceso de fraccionamiento que emplea tusa de maíz y madera de aspen como materias primas y hace uso del pretratamiento alcalino con amoníaco que favorece la separación de la lignina y los extractivos.

Aunque se pueden encontrar muchos trabajos similares en la literatura, la tendencia es hacia la optimización de las unidades de proceso por separado. Esto implica que la integración de estas unidades estudiadas por separado y optimizadas a diferentes escalas no siempre proporcionan la información correcta sobre el proceso global. Esta situación es particularmente relevante en el caso de la integración del pretratamiento con las transformaciones biológicas subsiguientes. Se ha abordado este problema a nivel experimental de planta piloto aunque en un reducido número de trabajos [19, 24]. Aunque la experimentación permite la definición de los mejores parámetros de operación para las condiciones estudiadas, el análisis de procesos desde el punto de vista de los fundamentos termodinámicos y cinéticos puede contribuir a la predicción del comportamiento de los sistemas experimentales. Asimismo, los datos de planta piloto pueden retroalimentar los modelos matemáticos usados para el análisis del sistema así como para el estudio de su estabilidad y operabilidad. En este punto, la complementación con herramientas de simulación es invaluable.

3.3. Análisis de Procesos de Obtención de Etanol

3.3.1. Modelamiento y simulación

Una cantidad importante de estudios realizados a nivel de laboratorio para el mejoramiento de la producción de bioetanol se han simulado de una forma preliminar a fin de evaluar no sólo su desempeño en términos de los balances de materia y energía, sino de su operación y de los costos de capital correspondientes durante su posible implementación a nivel industrial. La calidad de la simulación depende de la idoneidad de los modelos que describen las diferentes etapas del proceso. Generalmente se emplean modelos no estructurados para el diseño de los procesos de fermentación, así como para su control rutinario. Se ha expresado la necesidad de emplear modelos estructurados para el control y optimización de los procesos de fermentación [25], aunque la complejidad inherente a este último tipo de modelos requiere desarrollarlos en función del objetivo planteado. De hecho, muchos esquemas de control no necesitan de un grado de sofisticación elevado de los modelos cinéticos. La principal limitación de los modelos no estructurados radica en que la mayoría de ellos no considera simultáneamente los cuatro factores que afectan la concentración de etanol (limitación por sustrato, inhibición por sustrato, inhibición por producto y muerte celular). Lin y Tanaka [25] revisaron varios modelos de este tipo pero sólo para fermentaciones simples dejando de lado las cinéticas de procesos como la co-fermentación, la sacarificación y fermentación simultáneas (SFS) y la sacarificación y co-fermentación simultáneas (SCFS). Uno de los modelos que no se analizó en este trabajo fue el desarrollado por Leksawasdi *et al.* [26] el cual considera tres de los cuatro factores mencionados que afectan la concentración de etanol durante la co-fermentación de glucosa y xilosa. En el caso de la conversión de almidón a

etanol se puede destacar el modelo de Montesinos y Navarro [27] para la SFS de harina de trigo aunque no incluye expresiones para la formación de biomasa celular.

Muchos de los modelos propuestos proporcionan la descripción matemática de configuraciones específicas de biorreactores y de sus regímenes de cultivo. Gilson y Thomas [28] desarrollaron un modelo para un reactor de lecho fluidizado con células inmovilizadas en esferas de alginato; estos autores mostraron que la reducción observada en el rendimiento de etanol comparado con las células libres fue causado por las restricciones de sustrato dentro de las esferas y no por los cambios en las tasas de actividad metabólica de las células inmovilizadas. Borzani [29] derivó un modelo basado en la ecuación de Monod para evaluar la velocidad máxima de alimentación en procesos por lotes alimentados a fin de alcanzar un medio fermentado completamente para el caso de las melazas. Converti *et al.* [30] reportaron un modelo simplificado de la cinética de la fermentación por lotes alimentados de melazas de caña que permite la predicción y control del desempeño del proceso para este régimen de cultivo. Tsuji *et al.* [31] evaluaron el desempeño de la fermentación alcohólica en continuo mediante una función objetivo evaluada mediante un vector cuyos componentes son la productividad, la concentración de etanol y la conversión del sustrato. Este análisis consideró una solución de compromiso entre estos tres componentes basada en un conjunto no inferior (conjunto de Pareto) definido en el espacio de la función evaluada por el vector. Costa *et al.* [32] emplearon un modelo intrínseco que tuvo en cuenta la fracción volumétrica de las células y la dependencia de las constantes cinéticas en función de la temperatura para el caso de una fermentación continua al vacío con levaduras. Con la ayuda de este modelo se optimizó el proceso usando análisis de superficies de respuesta que permitieron la determinación de las condiciones de operación que maximizan la productividad y el rendimiento; asimismo se empleó la simulación dinámica para determinar las mejores estructuras de control de este proceso.

La formulación de modelos apropiados para la descripción de los procesos biológicos que tienen lugar durante la producción de etanol es un aspecto que tiene una fuerte influencia en la calidad de la simulación subsiguiente en simuladores de procesos químicos. Pascal *et al.* [33] ilustraron la aplicación de un modelo cinético general de la fermentación alcohólica en la simulación del proceso global tanto para procesos continuos como para procesos por lotes alimentados usando los simuladores Prosim y Prosim Batch (Prosim S.A., Francia). La simulación realizada se aplicó a una planta industrial productora de etanol a partir de melazas de remolacha; los resultados obtenidos permitieron la optimización del proceso, aunque no se tuvo en cuenta la etapa de deshidratación. Naser y Fournier [34] utilizaron el paquete comercial CHEMCAD (Chemstations, Inc., EUA) para simular la configuración de una planta que incluyó la fermentación extractiva de melazas en un fermentador extractivo de membrana de fibra hueca. Para ello, el modelo del reactor se introdujo mediante una subrutina de Fortran; los datos de salida de la simulación se enviaron a una hoja de cálculo que manejó la evaluación económica de todo el

proceso. Los resultados obtenidos mostraron que la alta productividad de este tipo de reactores es eclipsada por el alto costo de las membranas. Sin embargo, estos autores expresan que los avances en la manufactura de las membranas de fibra hueca podrían reducir el costo del etanol producido a partir de melazas mediante un reactor extractivo de fibra hueca en un 20% en comparación como los procesos convencionales de fermentación.

La producción de etanol a partir de almidón también ha sido analizada mediante simulación. Tomando como base la simulación de un proceso tradicional de licuefacción, sacarificación y fermentación consecutivas empleando levaduras, Krishnan *et al.* [35] han propuesto modificaciones sustanciales al proceso que han sido probadas parcialmente a nivel de planta piloto. Estas modificaciones incluyen una columna empacada con glucoamilasa inmovilizada y el empleo de un biorreactor de lecho fluidizado con células de *Z. mobilis* inmovilizadas en esferas de gel de κ-carragenina. El análisis económico se hizo con ayuda de Aspen Plus para la simulación de ambos procesos obteniéndose resultados que muestran ahorros en los costos de producción de hasta US¢0,824 por litro de etanol producido utilizando el reactor de lecho fluidizado.

Hamelinck *et al.* [36] llevaron a cabo una evaluación exhaustiva de la conversión de biomasa en etanol teniendo en cuenta tres etapas de desarrollo (a corto, mediano y largo plazos) empleando diferentes herramientas como hojas de cálculo y Aspen Plus para etapas seleccionadas del proceso. Para un corto plazo (5 años) el proceso simulado contempló tecnologías disponibles actualmente como el pretratamiento con ácido diluido y la SFS; su evaluación mostró una eficiencia energética total de la conversión de la materia prima en etanol (incluyendo la generación de electricidad) del 38% y costos de producción de 22 €GJ. A mediano plazo (10-15 años) se evaluó un proceso que involucró el pretratamiento por explosión a vapor, que permite una mejor hidrólisis de la celulosa y una menor corriente de yeso en los efluentes, así como el proceso de SCFS; en este caso se obtuvo una eficiencia energética total del 67% y unos costos de etanol de 13 €GJ teniendo en cuenta la utilización de un gasificador integrado de biomasa de ciclo combinado (BIG/CC, por sus siglas en inglés) para la cogeneración de vapor y electricidad, el cual representa una tecnología más avanzada que las calderas convencionales. Para un largo plazo (mayor a 20 años), el proceso estudiado consideró el pretratamiento con agua líquida caliente (LHW) y un bioprocесamiento consolidado (CBP, por sus siglas en inglés) el cual implicó la conversión directa de la celulosa en etanol utilizando microorganismos recombinantes; para este caso se obtuvo una eficiencia energética total del 52% y unos costos de producción de 8,7 €GJ. La eficiencia energética disminuyó en comparación con la variante de mediano plazo debido a una mayor conversión de los polisacáridos, lo que disminuye la cantidad de biomasa que sería quemada en las calderas para la generación de electricidad. Polakovič y Mandenius [37] usaron el simulador orientado a ecuaciones SPEEDUP (Aspen Technology, Inc., EUA) para el análisis de la producción de etanol a partir de soluciones diluidas de azúcares. Basado en los resultados obtenidos, estos autores propusieron la adición de una corriente de azúcares más concentrada para la reconversión de destilerías continuas

que empleen soluciones diluidas de azúcares como por ejemplo el efluente de las fábricas de papel y de pulpa de papel. La simulación se constituye así en una potente herramienta para la evaluación de alternativas del proceso de obtención de bioetanol. El modelamiento y la simulación implican un gran ahorro de recursos durante la experimentación en planta piloto considerando que estos ensayos pueden corroborar las suposiciones hechas durante las etapas de diseño además de definir con antelación el rango de condiciones de operación donde el proceso tiene el mejor desempeño y no al contrario, es decir, cuando el diseño de un proceso dado es definido por la experimentación en rangos predefinidos (no siempre los mejores) de las variables de operación. Lo anterior es válido cuando los modelos son adecuados para la descripción de los procesos correspondientes en todo el intervalo de condiciones de operación estudiados.

3.3.2. Dinámica de la fermentación alcohólica

El diseño de procesos debe considerar los aspectos de control y operación con miras a su implementación comercial. En la industria de producción de etanol el control y la operación de los procesos de fermentación se han convertido en una tarea muy compleja debido a la naturaleza del sistema, su carácter multicomponente y al comportamiento oscilatorio de algunos regímenes de cultivo. Para abordar este reto se requiere el desarrollo de modelos dinámicos para estimar el comportamiento del sistema con el tiempo. Estos modelos permiten a su vez realizar la simulación dinámica de los procesos de fermentación. Precisamente una de las directrices de investigación y desarrollo del proceso de producción de bioetanol es el estudio del comportamiento dinámico de la fermentación especialmente en el caso del cultivo continuo.

El comportamiento oscilatorio de las fermentaciones impone grandes retos en el diseño de los bioprocessos. En la producción de etanol este comportamiento es característico de los cultivos continuos de *Z. mobilis* bajo ciertas condiciones como valores específicos de la tasa de dilución o de la concentración de alcohol etílico en el caldo. También se ha observado este comportamiento en cultivos de *S. cerevisiae* bajo condiciones igualmente particulares. Para lograr reflejar este comportamiento verificado a nivel experimental se requiere plantear modelos matemáticos que no solamente describan la cinética de crecimiento celular y formación de etanol, sino que incluyan términos o expresiones que posibiliten la predicción de las oscilaciones durante la fermentación continua. Para ello en algunos trabajos se han complementado las ecuaciones que describen la cinética de crecimiento con ecuaciones adicionales que tienen en cuenta conceptos como la “velocidad dinámica específica de crecimiento celular” que considera las condiciones de cultivo inhibitorias que ocurrieron en el pasado reciente y que afectan el desarrollo celular en el presente [38, 39]. Estos modelos se aplican en la formulación de las ecuaciones de balance de materia las cuales son la base para la simulación dinámica de estos procesos. Se ha sugerido que el cambio en la morfología de las células microbianas hacia un aspecto más filamentoso puede explicar el cambio en la velocidad de crecimiento específica y en la formación de producto.

Sin embargo el enfoque más utilizado para el estudio de los procesos de fermentación continua que más se ha desarrollado en los últimos tiempos y que ofrece una mayor comprensión del fenómeno estudiado es el análisis no lineal. El análisis no lineal (llamado a veces también análisis de bifurcación) proporciona valiosas herramientas para estudiar la aparición de múltiples estados estacionarios cuando se varían los valores de los parámetros de operación del cultivo de microorganismos. El problema de los estados estacionarios múltiples está relacionado con el hecho de que para un mismo valor de los parámetros de operación del proceso, típicamente la tasa de dilución y la concentración del sustrato en la corriente de entrada del biorreactor, el sistema puede alcanzar diferentes estados estacionarios cada uno con indicadores de desempeño diferentes (rendimiento, productividad, conversión). El análisis se complica si se tiene en cuenta que los estados estacionarios pueden ser estables o inestables. Con frecuencia, justamente el estado estacionario inestable es el que presenta mayores productividades o rendimientos de etanol. Lo anterior hace la operación industrial de estos procesos más compleja ya que pequeñas variaciones en la tasa de dilución o en la composición del medio de cultivo en la alimentación pueden conllevar a que el sistema caiga en el estado estacionario con menores indicadores de desempeño pero que es más estable. El objetivo del control es precisamente mantener el sistema en un punto de operación óptimo para lo cual se requiere de poderosas herramientas de análisis como las que ofrece el análisis de bifurcación. En particular, este tipo de análisis permite determinar la coexistencia de múltiples estados estacionarios bajo las mismas condiciones de operación para cultivos continuos de *Z. mobilis* y *S. cerevisiae* [40]. Mediante análisis de bifurcación se ha logrado también determinar que en algunos casos la operación de los biorreactores bajo condiciones de atractores periódicos o caóticos puede representar mayores conversiones de sustrato, rendimiento y tasas de producción de alcohol que los estados estacionarios correspondientes [41, 42].

La operación de los biorreactores mediante lotes alimentados es más difícil de modelar debido al hecho de que las células microbianas crecen bajo condiciones que cambian permanentemente. Para abordar este problema se han utilizado enfoques no convencionales como el uso de redes neuronales [43], técnicas de evolución diferencial [44], procedimiento basados en lógica difusa [45], entre otros. En estos casos se determina una política de alimentación óptima, es decir, se determina cómo debe cambiar el caudal de alimentación de medio de cultivo fresco durante la fermentación de tal manera que en cada momento de tiempo el sistema tenga el mejor desempeño en cuanto a su producción de etanol.

3.4. Cogeneración y co-productos

Durante el diseño de procesos, la evaluación de las configuraciones alternativas no debe estar orientada solamente a alcanzar las productividades y conversiones más altas de las materias primas, sino también a aprovechar los subproductos generados durante el proceso convirtiéndolos en co-productos de valor agregado. De esta manera, las exigencias económicas y aún las ambientales pueden cumplirse más fácilmente. Varias corrientes, generalmente de naturaleza orgánica, se obtienen durante el procesamiento de materiales como la caña de azúcar, el maíz o la biomasa lignocelulósica. Estos materiales orgánicos tienen valor ya sea como combustible o como fuente de otros productos de valor agregado.

3.4.1. Conversión térmica de la biomasa

En el caso específico de la biomasa lignocelulósica, la conversión térmica de la lignina, la cual no se puede convertir en azúcares fermentables, puede asegurar el suministro de la energía requerida por el proceso global de conversión a etanol quedando inclusive un excedente que puede ser comercializado en forma de electricidad. Lo anterior es posible debido al alto valor energético de la lignina (29,54 MJ/kg) que es liberado durante su combustión. Reith *et al.* [20, 46] señalan que el empleo de la tecnología de BIG/CC para la conversión térmica de los residuos no fermentables puede suministrar todo el vapor y la electricidad requerida por el proceso de obtención de etanol a partir de biomasa. La electricidad excedente se puede vender a la red eléctrica lográndose una eficiencia energética total de 56-68%. Si además el proceso global se integra energéticamente, la cantidad de electricidad generada puede ser más grande [47]. Inclusive los residuos sólidos obtenidos del reactor de pretratamiento se pueden emplear para la generación de energía eléctrica [48] empleando una turbina de gas.

Carrocci y James [49] propusieron y analizaron dos sistemas de cogeneración para mejorar la eficiencia global de las destilerías en Brasil. El primer sistema contempló la utilización de las vinazas para la generación de biogás, el cual se puede convertir en electricidad mediante un ciclo termodinámico convencional. Parte de los residuos fibrosos, principalmente bagazo de caña, se usa para la producción del vapor y electricidad requeridos por la destilería mientras la otra parte se convierte en electricidad para las zonas aledañas. En el segundo sistema, el biogás se emplea como combustible para vehículos de carga, incluyendo los camiones que transportan la caña a la destilería. El análisis energético demostró que la primera opción es ligeramente más eficiente. Según los datos de Moreira [50], a partir de una tonelada de caña se pueden obtener 80 litros de etanol y 280 kg de bagazo con una humedad del 50%. De otro lado, para la generación de 1 kW-h de energía eléctrica (asumiendo un 20% de eficiencia en la conversión de vapor a electricidad) se requieren 6,7 kg de vapor. Si se considera que un kilogramo de vapor necesita de la combustión de

0,45 kg de bagazo [51], la cantidad de electricidad que se puede generar a partir de un kilogramo de bagazo es de 0,33 kW-h. Lo anterior significa un gran potencial para el mercado eléctrico brasileño. Si por ejemplo, se instalaran gasificadores de biomasa y turbinas de gas en todos los ingenios localizados en el estado de São Paulo (Brasil), se podrían producir 6000 MW de electricidad. La posibilidad de generar cantidades significativas de electricidad se ha propuesto también en el caso de los residuos lignocelulósicos asociados a las plantas de producción de etanol que emplean la molienda en seco del maíz, como por ejemplo el rastrojo de maíz [52].

3.4.2. Co-productos actuales y potenciales

Las tendencias actuales en la ingeniería de procesos de producción de bioetanol se orientan a la obtención de co-productos que no sean combustibles y que contribuyan a balancear la economía del proceso global. En este sentido, muchos materiales generados durante el proceso y considerados anteriormente como desechos, podrían llegar a ser co-productos comercializables de alto valor. Lógicamente, el tipo de co-productos depende del tipo de materia prima empleada. En el caso de la producción de etanol a partir de caña, el bagazo representa un importante recurso del cual se puede derivar la producción de una amplia gama de productos ya sea por fermentación en estado sólido o para la producción de carbón activado. También se ha propuesto la recuperación de fructosa e invertasa a partir de las corrientes del proceso [53, 54].

Cuando se emplea maíz como materia prima mediante la tecnología de molienda húmeda, los principales componentes del grano se recuperan antes de que el almidón empiece su conversión a etanol. Se ha explorado la utilización de la fibra de maíz para la producción de enzimas por fermentación con microorganismos capaces de asimilar la arabinosa [55]. El rango de productos que se puede obtener de una biorrefinería moderna que emplea esta tecnología incluye el etanol, el jarabe de maíz con alto contenido en fructosa, el aceite de maíz, la harina de gluten de maíz, el alimento de gluten de maíz y productos de la industria química y de alimentos como las vitaminas y los aminoácidos [11]. En el caso de la molienda en seco de maíz, todos los componentes del grano están involucrados en el proceso de producción de etanol. De las corrientes residuales de la destilación del caldo de cultivo se pueden obtener, luego de las etapas de centrifugación y evaporación, los denominados granos secos de destilería con solubles (DDGS) que son empleados como componente de concentrados para animales debido a su contenido proteico. En 2004, las plantas productoras de etanol en EUA produjeron 7,3 mill de ton de DDGS que en parte fueron exportadas a Irlanda, Reino Unido, otros países de la Unión Europea, México y Canadá [56]. Taylor *et al.* [57] reportaron un proceso híbrido entre los dos tipos de molienda en el que se obtiene una fracción de aceite y germen de maíz junto con los DDGS.

Se considera que las configuraciones que permiten la recuperación de diferentes co-productos podrían mejorar significativamente la economía del proceso de producción de etanol a

partir de biomasa, pero a la fecha estas tecnologías no podrían ser competitivas sin la ayuda de exenciones tributarias [58]. Rubio *et al.* [59] han sugerido que la corriente rica en pentosas obtenida durante el pretratamiento se podría utilizar para la producción de productos químicos como el xilitol o el furfural. De hecho, el proceso Delhi de IIT contempla el uso de esta corriente para el cultivo de *Candida utilis*, que a su vez se puede emplear para alimentación animal [21]; asimismo se proyecta la obtención de lignina de alto peso molecular. El proceso Lignol también prevé la obtención de lignina libre de azufre en comparación a la lignina producida en las papeleras la cual se puede usar para la producción de adhesivos, plastificantes de concreto, materiales de fricción para frenos, lubricantes y antioxidantes de asfalto [60]. Wyman [47] señala que los compuestos fenólicos originados durante la degradación de la lignina podrían reaccionar con alcoholes para formar éteres metil o etil arálicos que se utilizarían como aditivos de la gasolina; sin embargo se la producción de tales éteres debe ser menos costosa que el uso de la lignina como combustible.

Kaylen *et al.* [61] revisaron las tecnologías más prometedoras para la producción de etanol a partir de biomasa, en especial en la etapa de pretratamiento, y seleccionaron un esquema que incluyó el pretratamiento con ácido diluido, la conversión de las pentosas liberadas en furfural, la hidrólisis con ácido concentrado de celulosa, la fermentación de hexosas empleando levaduras con recuperación del CO₂, la destilación, el tratamiento anaeróbico de los efluentes recuperando el metano generado y la recuperación de la celulosa y la lignina remanentes. Los resultados de la evaluación realizada mostraron que la producción de etanol como producto único no es viable mientras que la co-producción de etanol y furfural aparece como más rentable. Se formuló un problema de optimización utilizando el sistema GAMS (*Generic Algebraic Modeling System*) en el que se maximizó el valor presente neto definiéndose el tamaño óptimo de la planta así como su localización. Este tipo de biorrefinerías se puede beneficiar de la economía de escala al obtener un producto de gran mercado, así como otros co-productos obtenidos a partir de azúcares baratos generados durante la operación a gran escala del proceso, lo mismo que la producción de electricidad para su venta a la red eléctrica [62].

3.5. Integración Reacción-Reacción

La intensificación de los procesos de producción de alcohol carburante se ha constituido en una prioridad en el diseño de esquemas tecnológicos que no solo atiendan criterios de efectividad y rentabilidad, sino que consideren otros aspectos como los ambientales. El fundamento de la intensificación de los procesos está en la combinación de los objetivos de las operaciones y procesos unitarios (reacción química, transformación biológica, separación, mezclado, transporte de fluidos, etc.) [63], así como en la utilización de los flujos de energía del mismo proceso, a fin de lograr un mejor desempeño. La combinación de objetivos implica la combinación física de operaciones y procesos unitarios entre sí ya sea mediante su realización simultánea en una sola

unidad o mediante su acoplamiento (conjugación). Así mismo la utilización combinada de los flujos de energía conlleva a un mejor aprovechamiento de las fuentes de energía disponibles. Esta combinación física de flujos materiales y de energía conduce a la *integración de los procesos* orientada a su intensificación. Así por ejemplo, al poderse llevar a cabo la integración de varias operaciones en una misma unidad, las posibilidades de mejorar el desempeño del proceso global son mayores tanto en términos de costos de capital como de operación, e inclusive en términos de ahorro de materias primas como resultado de su mejor aprovechamiento.

Rivera y Cardona [64] clasifican los procesos integrados en *simultáneos*, si los procesos se dan en un mismo equipo, o en *conjugados*, si los procesos se dan en diferentes aparatos cerrándose el esquema tecnológico entre ellos a través de flujos y reflujo. Adicionalmente, estos autores clasifican los procesos en *homogéneos* cuando se combinan ya sea dos o más operaciones unitarias, o dos o más reacciones químicas, y en *heterogéneos*, cuando se combina simultáneamente la realización de una operación unitaria y una reacción química. Los procesos simultáneos permiten una intensificación mutua y un aumento de sus posibilidades, así como el desarrollo de esquemas tecnológicos más compactos.

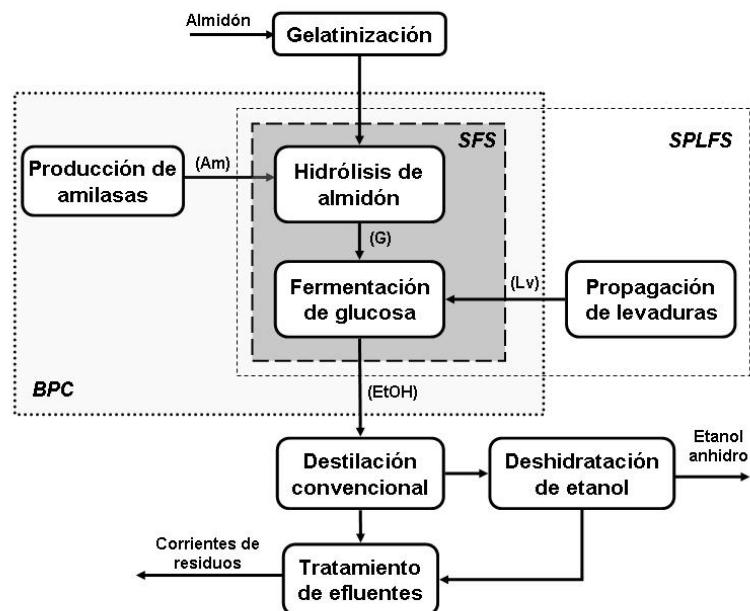


Figura 3.3. Posibilidades para la integración de procesos de reacción-reacción en la producción de alcohol carburante a partir de almidón. SFS – sacarificación y fermentación simultáneas; SPLFS – sacarificación, propagación de levaduras y fermentación simultáneas; BPC – Bioprocесamiento consolidado. Principales componentes de las corrientes: Am – amilasas, G - glucosa, Lv – levaduras, EtOH – etanol.

La síntesis de esquemas tecnológicos para la producción de alcohol etílico ha recibido un gran impulso como consecuencia de la intensificación de sus procesos mediante la integración reacción-reacción. Lo anterior es especialmente válido en el caso de la conversión de almidón y biomasa lignocelulósica en etanol. Existen diferentes posibilidades para este tipo de integración durante el procesamiento de las materias primas citadas conforme se puede observar en la Figura 3.3 y la Figura 3.4. En general la integración reacción-reacción se ha propuesto para la integración de las diferentes transformaciones que tienen lugar durante la producción de etanol e incluyen principalmente la combinación de las transformaciones enzimáticas para la hidrólisis de almidón o celulosa con la conversión microbiana de la glucosa formada en alcohol etílico.

Los primeros esfuerzos de integración de procesos para la conversión de los materiales lignocelulósicos en etanol se orientaron a una mejor utilización de los azúcares que se liberan tanto durante el pretratamiento de la biomasa lignocelulósica como en el proceso mismo de hidrólisis de la celulosa. Para ello se diseñaron procesos que involucran la fermentación de mezclas de hexosas (mayoritariamente glucosa) y de pentosas (mayoritariamente xilosa) por parte de los microorganismos de proceso, proceso denominado co-fermentación (ver Anexo II). Como se anotó anteriormente, los microorganismos que asimilan pentosas y hexosas crecen más lentamente que los que sólo asimilan hexosas lo que supone una dificultad en la implementación de co-cultivos de microorganismos (cultivos mixtos) que asimilen ambos tipos de azúcares. Otro de los problemas que surgen en los esquemas que hacen uso de cultivos mixtos consiste en que las levaduras que asimilan pentosas presentan una mayor inhibición por etanol lo que limita el empleo de sustratos concentrados. Otra variante del proceso de co-fermentación consiste en la asimilación de ambos tipos de azúcares empleando un único microorganismo. Aunque en la naturaleza existe este tipo de microorganismos, su eficiencia y tasas de conversión a etanol son reducidas considerando el proceso industrial. Por ello se ha propuesto la adición al medio de cultivo de una enzima que transforme la xilosa en xilulosa (xilosa-isomerasa) a fin de que los microorganismos que sí exhiben altas velocidades de conversión a etanol y elevados rendimientos (como *S. cerevisiae*) puedan asimilar la xilulosa involucrándola en las rutas metabólicas que conducen a la biosíntesis de etanol.

Uno de los más importantes avances relacionados con el desarrollo de las tecnologías de conversión de diferentes materiales amiláceos en etanol es la implementación de procesos de sacarificación y fermentación simultáneas (SFS). Lo anterior también es válido para el caso de los materiales lignocelulósicos. En estos procesos la degradación del almidón o de la celulosa se combina en una misma unidad con la fermentación de la glucosa producida gracias a los procesos de hidrólisis enzimática de estos dos polisacáridos. La clave del proceso de SFS es su habilidad para convertir los azúcares en etanol tan pronto como se forman reduciendo su acumulación en el medio. Desde el momento en que empezaron las primeras experiencias con la SFS de la biomasa, la duración del proceso por lotes se ha disminuido desde los 14 días requeridos para la conversión del

70% de la celulosa en etanol con concentraciones finales de 20 g/L hasta los 3-7 días necesarios para alcanzar conversiones del 90-95% con concentraciones finales de etanol de 40-50 g/L [47]. En el Anexo II se presentan varios ejemplos de procesos de SFS para el caso de diferentes materias primas con utilización de diferentes bioagentes. En estos procesos se incluye la utilización de cultivos mixtos de tal forma que un microorganismo produzca las enzimas necesarias para el proceso de sacarificación mientras el otro microorganismo se encargue de la conversión de la glucosa liberada en etanol. Además de la gran complejidad que representa la implementación de cultivos mixtos a escala industrial este tipo de proceso de SFS tiene la desventaja adicional de que las condiciones óptimas para el crecimiento de un organismo no son necesariamente las mismas que para el crecimiento del otro. Finalmente, parte del sustrato se desvía hacia el crecimiento del microorganismo que sintetiza las enzimas con lo que el rendimiento global de etanol disminuye.

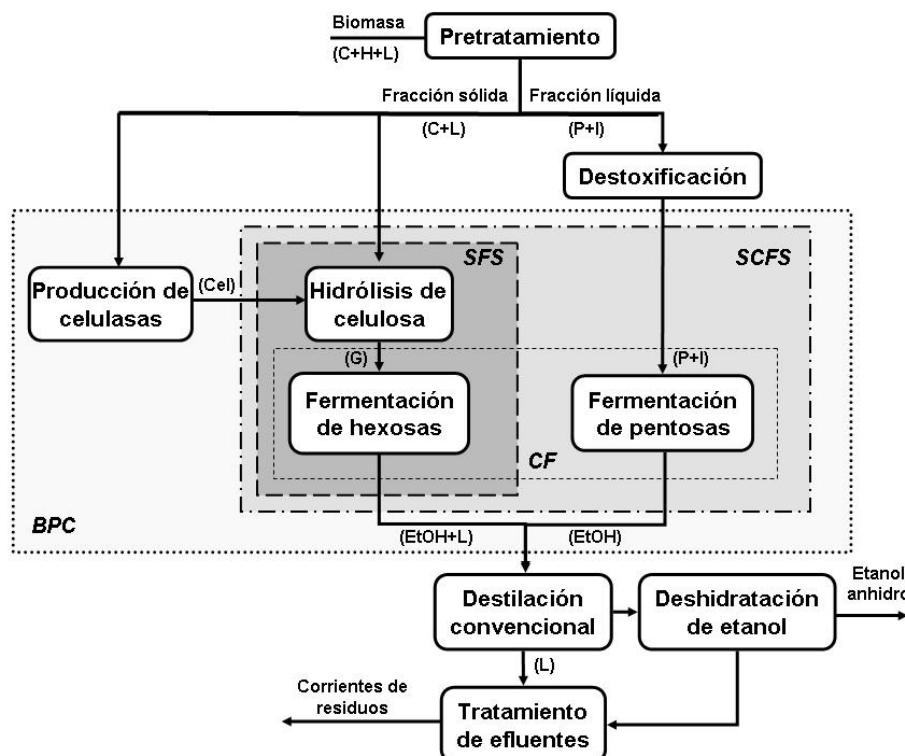


Figura 3.4. Posibilidades para la integración de procesos de reacción-reacción en la producción de alcohol carburante a partir de biomasa lignocelulósica. CF – co-fermentación; SFS – sacarificación y fermentación simultáneas; SCFS – sacarificación y co-fermentación simultáneas; BPC – Bioprocесamiento consolidado. Principales componentes de las corrientes: C - celulosa, H - hemicelulosa, L - lignina, Cel – celulasas, G - glucosa, P - pentosas, I - inhibidores, EtOH – etanol.

En el caso específico de la producción de etanol a partir de biomasa lignocelulósica, la sacarificación y co-fermentación simultáneas (SCFS) ofrece grandes posibilidades habida cuenta de

la mayor utilización de los azúcares que este proceso implica. Durante la SCFS en una misma unidad se hidroliza la celulosa y se asimilan tanto la glucosa como las pentosas y demás hexosas liberadas durante el pretratamiento de la biomasa como resultado de la degradación de la hemicelulosa. Como en el caso de la SFS, el desarrollo de cepas microbianas capaces de crecer a temperaturas elevadas puede mejorar los indicadores tecno-económicos del proceso de SCFS de una manera significativa. El desarrollo de microorganismos productores de etanol capaces de fermentar los diferentes azúcares a temperaturas mayores a 50°C podría reducir potencialmente los costos de las celulasas en cerca de la mitad teniendo en cuenta que un incremento de 20°C durante la sacarificación puede implicar que se duplique la velocidad de hidrólisis de la celulosa [65]. En el Anexo II se relacionan dos ejemplos de la SCFS de materiales lignocelulósicos pretratados.

El bioprocесamiento consolidado (BPC), también conocido como conversión microbiana directa representa la culminación lógica de la integración reacción-reacción para la transformación de la biomasa lignocelulósica en etanol. La diferencia clave entre el BPC y las otras estrategias de transformación de la biomasa consiste en que una sola comunidad microbiana se emplea tanto para la producción de celulasas como para la fermentación, es decir, la producción de celulasas, la hidrólisis de celulosa y la fermentación se llevan a cabo simultáneamente en una sola unidad. Esta diferencia tiene implicaciones importantes como el hecho de que no existen costos de capital o de operación relacionados con la etapa de producción de enzimas dentro del proceso [66]. Así, el sustrato no se desvía hacia la producción de celulasas. Adicionalmente, los sistemas enzimáticos y de fermentación son totalmente compatibles. El concepto ampliado del BPC involucra cuatro transformaciones biológicas para la conversión de biomasa en etanol: la producción de enzimas sacarolíticas (celulasas y hemicelulasas), la hidrólisis de los polisacáridos presentes en la biomasa pretratada para formar azúcares, la fermentación de hexosas (glucosa, manosa y galactosa) y la fermentación de pentosas (xilosa y arabinosa). Estas cuatro transformaciones ocurren en una misma etapa lo que hace al BPC un proceso con un altísimo grado de integración [67]. Este proceso se representa conceptualmente en la Figura 3.5 en la que un microorganismo hipotético convierte la biomasa pretratada directamente en etanol de una manera eficiente. Al día de hoy no existe un microorganismo conocido que exhiba todo el juego de características requeridas para el desarrollo de un proceso de BPC de la biomasa como el que se muestra en la Figura 3.5. Se considera que se puede desarrollar un microorganismo de este tipo mediante modificación genética.

La integración de procesos mediante el BPC representa un mejoramiento considerable de las tecnologías de conversión de biomasa. De acuerdo a proyecciones de Lynd [66], la reducción de los costos de producción debido a la implementación de un proceso integrado de BPC es tres veces más grande que la reducción de costos debido a la economía de escala y diez veces mayor que la reducción asociada con un menor costo de la materia prima. Esta disminución se podría alcanzar como consecuencia de una disminución significativa de los costos de la conversión biológica [68]. Mediante simulación se compararon los procesos de SCFS y BPC asumiendo un desempeño muy

elevado de ambos procesos con el fin de representar un alto grado de madurez de estas tecnologías. Los resultados reportados indican que los costos de la producción de etanol en el proceso de SCFS alcanzan los US¢4,99/L de etanol incluyendo los costos de la producción de las celulasas [67]. En contraste el proceso de BPC arroja unos costos totales de sólo US¢1,11/L demostrando de esta forma la efectividad de esta configuración del proceso. La tecnología de BPC también se puede aplicar a la producción de etanol a partir de materiales amiláceos. En el Anexo II se presentaron varios ejemplos de levaduras amilolíticas, es decir, levaduras a las que se les ha introducido los genes que codifican amilasas a fin de que estos microorganismos puedan convertir directamente el almidón en etanol. De esta manera la integración de procesos empleando levaduras amilolíticas permitiría el diseño de procesos a partir del almidón sin las etapas de licuefacción y sacarificación, sin necesidad de adicionar enzimas exógenas y con el empleo de sólo un bioagente, las levaduras. En el Anexo III se relacionan también ejemplos de integración reacción-reacción mediante BPC para biomasa lignocelulósica.

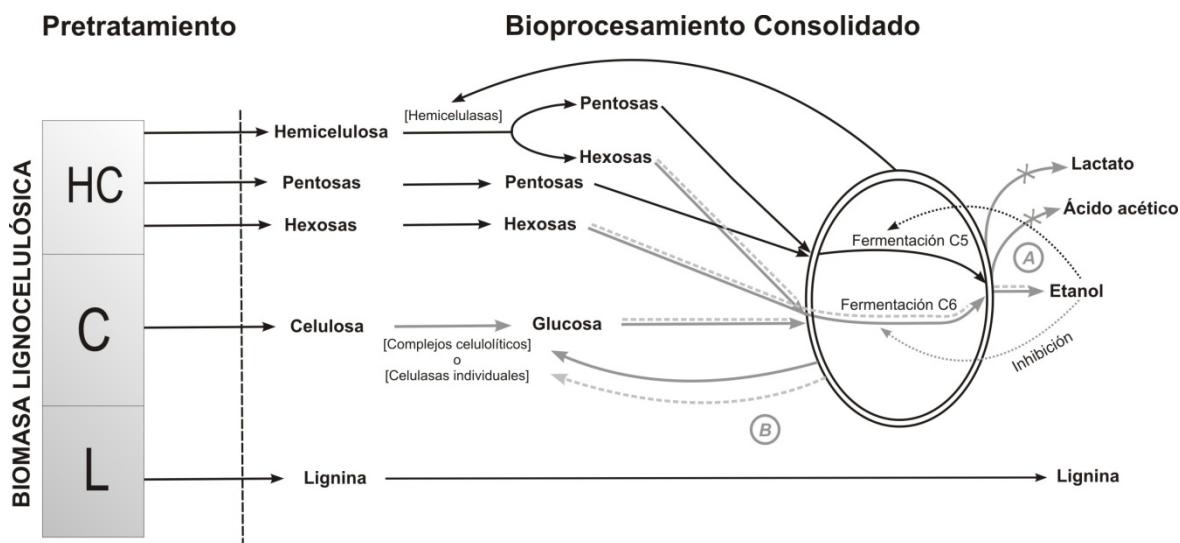


Figura 3.5. Esquema conceptual del bioprosesamiento consolidado para la conversión de biomasa lignocelulósica en etanol. A. Estrategia celulolítica nativa. B. Estrategia celulolítica recombinante. HC – hemicelulosa; C – celulosa; L – lignina. Las rutas de procesamiento para un microorganismo termoanaeróbico (p. ej. *Clostridium thermocellum*) están representadas por líneas grises continuas. Las rutas de procesamiento para un microorganismo productor de etanol (p. ej. *Zymomonas mobilis*) están representadas por líneas a trazos.

3.6. Integración Reacción-Separación

La integración reacción-reacción permite aumentar la eficiencia del proceso global mediante el mejoramiento del desempeño de los procesos de reacción. Sin embargo, como regla

general en la industria química, la etapa de separación es en donde se generan los mayores costos. Por lo tanto, la integración reacción-separación tiene el potencial de tener el mayor impacto sobre el proceso global en comparación con la integración de procesos homogéneos (reacción-reacción, separación-separación). Lo anterior se ha demostrado para los procesos de destilación reactiva [69, 70], lo mismo que en el caso particular de la recuperación del ácido láctico por destilación reactiva [71]. Por consiguiente, la integración de los procesos de reacción-separación puede jugar un papel muy importante en la producción de alcohol carburante. La mayoría de los esquemas de este tipo aplicados al proceso de obtención de bioetanol están orientados a la integración entre la etapa de fermentación con diferentes operaciones de separación.

La integración reacción-separación ofrece alternativas muy atractivas para neutralizar uno de los grandes problemas de la fermentación alcohólica: la inhibición del crecimiento de los microorganismos por el producto final (etanol). Si el etanol se remueve del caldo de cultivo, es decir, si se retira de la zona de “reacción”, su efecto inhibitorio se va a reducir en forma significativa lo que a su vez implicará una mejora sustancial en el desempeño de los microorganismos productores de etanol. En particular, esta mejoría en la conversión del sustrato en producto posibilita la utilización de soluciones concentradas de azúcares (por encima de 150 g/L) en calidad de medios de cultivo lo que permite a su vez el aumento de la productividad del proceso de fermentación. Por esta razón la integración de procesos de reacción-separación se enfoca principalmente a la remoción del etanol del medio de cultivo tan pronto como se forma.

Una de las formas de remoción de etanol es mediante vacío. Este tipo de integración reacción-separación se realiza mediante el acoplamiento del tanque de fermentación a una cámara de vacío que permite extraer el etanol gracias a su mayor volatilidad en comparación con los demás componentes del caldo de cultivo. Se ha reportado que se puede alcanzar un incremento de 12 veces en la productividad de etanol empleando la fermentación al vacío [72]. Sin embargo para alcanzar estas productividades se requirió la adición de oxígeno puro lo que aumenta significativamente los costos ya de por sí altos por la creación de condiciones de vacío. En el Anexo III se presentan algunos ejemplos de este tipo de integración.

El etanol se puede remover del caldo de cultivo mediante absorción empleando un gas despojador lo que a su vez hace posible el incremento en la concentración de azúcar en la corriente de alimentación que entra al fermentador. Este proceso se ha estudiado en el caso de macerados del proceso de molienda en seco de maíz y en medios basados en glucosa utilizando un fermentador de 30 L y una columna empacada de 10 cm para la remoción de etanol por el CO₂ (gas despojador) liberado durante la fermentación. Existen diferentes configuraciones que emplean igualmente CO₂ para la remoción de etanol del medio de cultivo algunas de las cuales se presentan en el Anexo III.

La utilización de la tecnología de membranas en la producción de alcohol carburante se ha centrado en el diseño de membranas que permitan separar el etanol del agua (como en el caso de los módulos de membranas acoplados a los fermentadores) o el agua del etanol (como en la operación de pervaporación para deshidratar alcohol etílico). Como en los casos anteriores, las membranas posibilitan la remoción del etanol del caldo de cultivo neutralizando el efecto inhibitorio que ejerce el etanol sobre los microorganismos. La mayoría de los esquemas de integración de este tipo corresponden a módulos de membranas acoplados a los fermentadores. Sin embargo es posible el empleo de membranas cerámicas que estén ubicadas dentro de los fermentadores mismos (ver Anexo III), aunque la mayoría de estos sistemas se han estudiado sólo a nivel de laboratorio.

Entre la gran variedad de tecnologías empleadas para la remoción de etanol a partir del caldo de cultivo por medio de membranas cabe destacar la destilación por membrana. En este tipo de destilación la solución acuosa se calienta para formar vapores que pasan por la membrana porosa hidrofóbica favoreciendo el paso del etanol que es más volátil comparado con el agua. La fuerza guía del proceso es el gradiente de presiones parciales provocado principalmente por la diferencia de temperaturas a lo largo de la membrana. Se ha demostrado la posibilidad de llevar a cabo este proceso en régimen continuo mediante el empleo de un fermentador de columna, un sedimentador de células y un módulo de membranas utilizando como materia prima melazas [73].

La pervaporación ha ofrecido nuevas posibilidades para la integración de procesos. Mediante herramientas de simulación como Aspen Plus se han evaluado los costos del proceso global de producción de alcohol carburante mediante un esquema que involucra una configuración de fermentación-pervaporación comparándose con los costos de un proceso convencional por lotes a partir de almidón [74]. La simulación se basó en pruebas experimentales llevadas a cabo durante más de 200 h empleando membranas comerciales de polidimetilsiloxano. Las simulaciones realizadas muestran unos costos ligeramente superiores para el proceso acoplado de fermentación-pervaporación debido a los costos de capital y de las membranas. Sin embargo los análisis de sensibilidad realizados indican que pequeñas mejoras en el *flux* o la selectividad de las membranas podrían hacer competitivo este proceso integrado.

Un enfoque razonable para incrementar la productividad de la fermentación alcohólica es la remoción del producto que causa la inhibición mediante un agente extractivo biocompatible (solvente) que favorezca la migración del etanol a la fase del solvente. Este proceso se conoce como fermentación extractiva. Algunos alcoholes grasos tienen la capacidad de servir como agentes extractivos en vista de su selectividad por el alcohol etílico y su toxicidad muy baja para las células de los microorganismos productores de etanol. El alcohol más utilizado en calidad de agente extractivo es el *n*-dodecanol. En los procesos de fermentación extractiva se adiciona el solvente directamente al caldo de cultivo donde entra en contacto con el etanol. El etanol migra hacia la fase orgánica del solvente mientras los demás componentes del caldo de cultivo permanecen en la fase

acuosa (células, sustratos). El caldo de cultivo con el solvente se remueve del fermentador y se envía a un decantador en donde se separan las dos fases líquidas inmiscibles. La fase acuosa con un contenido reducido de etanol se envía a la etapa de destilación mientras la fase del solvente se dirige a una unidad de evaporación instantánea o de destilación con el fin de separar una solución concentrada de etanol y recuperar el solvente que es recirculado al biorreactor. Un aspecto importante en la fermentación extractiva es la biocompatibilidad de los solventes. Se han desarrollado programas de exploración de solventes con el fin de evaluar agentes extractivos potenciales que tengan una alta selectividad de etanol pero que a la vez no sean tóxicos para los microorganismos. Para ello se ha empleado el modelo UNIFAC para la descripción del equilibrio líquido. Utilizando este programa se identificó la mezcla de solventes compuesta por alcohol oleico con 5% en volumen de 4-heptanona como un agente extractivo promisorio debido a su reducido efecto de inhibición y su coeficiente de distribución aumentado [75, 76]. En el Anexo III se relacionan varios ejemplos de integración de procesos mediante la fermentación extractiva.

3.7. Integración Separación-Separación

El desarrollo de las tecnologías de integración del tipo separación-separación ha estado ligado al desarrollo de las diferentes operaciones unitarias involucradas así como a los nuevos enfoques de intensificación de procesos. Los casos de integración separación-separación para la producción de etanol corresponden fundamentalmente a procesos conjugados, es decir, cuando los procesos se llevan a cabo en diferentes equipos cerrándose la configuración por flujos o reflujo. En este contexto tecnologías como la destilación extractiva, la destilación extractiva salina o el acoplamiento de las membranas con la operación de destilación (por ejemplo, por pervaporación), ambas orientadas a la deshidratación del etanol, son ejemplos que involucran la integración separación-separación.

Entre los nuevos enfoques de aplicación de la integración separación-separación a la etapa de deshidratación del etanol cabe destacar el empleo de fluidos supercríticos o en condiciones cercanas a las críticas. Por ejemplo Gros *et al.* [77] describen la síntesis de procesos integrados de deshidratación de etanol mediante el uso de propano en condiciones cercanas a las críticas. Los resultados indican que las configuraciones que involucran la recompresión del vapor y la preconcentración de la corriente de alimentación se constituyen en alternativas competitivas en comparación con la destilación azeotrópica.

3.8. Integración Energética

Hasta el momento los tipos de integración analizados han tratado con corrientes materiales ya sea para su transformación o para la separación de sus componentes. De manera similar es posible integrar los flujos de energía con el fin de aprovechar todas las posibilidades que ofrece el sistema y optimizar los recursos energéticos del mismo. La integración energética, particularmente la integración térmica, busca la mejor utilización de los flujos de energía (calor, energía mecánica, energía eléctrica) que se genera o se consume dentro del proceso a fin de reducir el consumo de fuentes externas de energía como electricidad, agua de enfriamiento y combustibles fósiles (petróleo, gas natural) usados principalmente para la generación de vapor. La llamada tecnología *pinch* es uno de los enfoques que más se han aplicado para la integración térmica en la industria química, especialmente en el sector petroquímico. Esta tecnología suministra las herramientas necesarias para el diseño de la red de intercambiadores de calor incluyendo los servicios. Se puede realizar el diseño preliminar de esta red partiendo de una información mínima (los datos térmicos de las corrientes de proceso). Para el caso de la producción de alcohol etílico a partir de melazas se simuló y optimizó el diagrama de proceso mediante integración térmica haciendo énfasis en la etapa de separación por destilación [78]. Se determinó que para alcanzar concentraciones de etanol de 95,7% en peso, la configuración óptima comprende sólo una torre de destilación y no dos como se había propuesto inicialmente.

3.9. Consideraciones Finales

En este capítulo se citaron varios trabajos anteriores en donde se llevó a cabo el análisis de configuraciones particulares para la producción de alcohol carburante empleando simulación de procesos. No obstante, no se han reportado trabajos sistemáticos que evalúen bajo las mismas condiciones diferentes esquemas tecnológicos en el caso de la obtención de bioetanol a partir de materiales ricos en azúcares o en almidón. En el caso de la biomasa lignocelulósica, se han publicado algunos trabajos en donde se compara un reducido número de opciones tecnológicas para etapas específicas del proceso (ver Sección 3.2). Una evaluación interesante del proceso realizada mediante simulación corresponde a la reportada por Hamelinck *et al.* [36] para tres niveles de desarrollo tecnológico (a corto, mediano y largo plazo). Sin embargo, en este estudio no se evaluaron varias alternativas concurrentes en cada nivel de desarrollo.

Algunas de las evaluaciones económicas del proceso de obtención de etanol pueden considerarse como un insumo importante para el inicio del proceso de síntesis, pero dichas evaluaciones tienden a corresponder a esquemas tecnológicos específicos. En ciertos casos, las evaluaciones se realizaron con ayuda de modelos simplificados que involucraron principalmente los

aspectos económicos y para los que se emplearon modelos lineales para el cálculo de las cantidades de etanol y otros co-productos obtenidos, y no los balances de materia y energía. Tal es el caso del estudio de Kaylen *et al.* [61]. Sin embargo, este trabajo aplicó un algoritmo de optimización del tipo de programación no lineal (NLP) que se puede considerar como un antecedente de formulación matemática del proceso de producción de etanol para una configuración específica.

De otro lado, las configuraciones integradas que se enumeraron en este capítulo tienen un gran potencial en cuanto al aumento de la efectividad y desempeño de los procesos de producción de etanol se refiere. Por ello, es de singular importancia la consideración de la integración de procesos (especialmente de procesos de reacción-reacción y reacción-separación) durante los procedimientos de síntesis basados en los dos enfoques tratados en esta tesis.

3.10. Referencias

1. National Academy of Sciences. (1999). *Review of the research strategy for biomass-derived transportation fuels*. National Academy of Sciences: Washington pp 40.
2. Maiorella B.L., Blanch H.W., Wilke C.R. (1984). Economic evaluation of alternative ethanol fermentation processes. *Biotechnology and Bioengineering*, 26: 1003-1025.
3. Nguyen M., Prince R. (1996). A simple rule for bioenergy conversion plant size optimisation: Bioethanol from sugar cane and sweet sorghum. *Biomass and Bioenergy*, 10(5/6): 361-365.
4. Gnansounou E., Dauriat A., Wyman C.E. (2005). Refining sweet sorghum to ethanol and sugar: economic trade-offs in the context of North China. *Bioresource Technology*, 96: 985-1002.
5. Montoya M.I., Quintero J.A. (2005). *Esquema tecnológico integral de la producción de bioetanol carburante*. Trabajo de Grado de Ingeniería Química. Universidad Nacional de Colombia: Manizales. 112 p.
6. Batchelor S.E., Cook P., Booth E.J., Walter K.C. (1994). Economics of bioethanol production from wheat in the UK. *Renewable Energy*, 5(2): 807-809.
7. Tiffany D.G., Eidman V.R. (2003). *Factors associated with success of fuel ethanol producers*. Staff Paper Series P03-7. University of Minnesota. 54 p.
8. Zhang C., Han W., Jing X., Pu G., Wang C. (2003). Life cycle economic analysis of fuel ethanol derived from cassava in southwest China. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 7: 353–366.
9. Zhan F.B., Noon C.E., Chen X., Wu G. (2005). A GIS-enabled comparison of fixed and discriminatory pricing strategies for potential switchgrass-to-ethanol conversion facilities in Alabama. *Biomass and Bioenergy*, 28(3): 295-306.
10. Kumar A., Cameron J.B., Flynn P.C. (2005). Pipeline transport and simultaneous saccharification of corn stover. *Bioresource Technology*, 96(7): 819-829.
11. Lynd L.R., Wyman C.E., Gerngross T.U. (1999). Biocommodity engineering. *Biotechnology Progress*, 15: 777-793.
12. von Sivers M., Zacchi G. (1995). A techno-economical comparison of three processes for the production of ethanol from pine. *Bioresource Technology*, 51: 43–52.
13. Ingram L.O., Aldrich H.C., Borges A.C.C., Causey T.B., Martinez A., Morales F., Saleh A., Underwood S.A., Yomano L.P., *et al.* (1999). Enteric bacterial catalysts for fuel ethanol production. *Biotechnology Progress*, 15: 855-866.
14. Wooley R., Ruth M., Sheehan J., Ibsen K., Majdeski H., Galvez A. (1999). *Lignocellulosic biomass to ethanol process design and economics utilizing co-current dilute acid prehydrolysis and enzymatic hydrolysis. Current and futuristic scenarios*. Technical Report NREL/TP-580-26157. Golden, CO, USA: National Renewable Energy Laboratory. 123 p.

15. Tolan J.S. (2002). Iogen's process for producing ethanol from cellulosic biomass. *Clean Technologies and Environmental Policy*, 3: 339-345.
16. McAlloon A., Taylor F., Yee W., Ibsen K., Wooley R. (2000). *Determining the cost of producing ethanol from corn starch and lignocellulosic feedstocks*. Technical Report NREL/TP-580-28893. Golden, CO (USA): National Renewable Energy Laboratory. 35 p.
17. Aden A., Ruth M., Ibsen K., Jechura J., Neeves K., Sheehan J., Wallace B., Montague L., Slayton A., Lukas J. (2002). *Lignocellulosic biomass to ethanol process design and economics utilizing co-current dilute acid prehydrolysis and enzymatic hydrolysis for corn stover*. Technical Report NREL/TP-510-32438. Golden, CO (USA): National Renewable Energy Laboratory. 143 p.
18. Nguyen Q., A., Dickow J.H., Duff B.W., Farmer J.D., Glassner D.A., Ibsen K.N., Ruth M.F., Schell D.J., Thompson I.B., Tucker M.P. (1996). NREL/DOE ethanol pilot-plant: Current status and capabilities. *Bioresource Technology*, 58: 189-196.
19. Schell D.J., Riley C.J., Dowe N., Farmer J., Ibsen K.N., Ruth M.F., Toon S.T., Lumpkin R.E. (2004). A bioethanol process development unit: initial operating experiences and results with a corn fiber feedstock. *Bioresource Technology*, 91: 179-188.
20. Reith J.H., den Uil H., van Veen H., de Laat W.T.A.M., Niessen J.J., de Jong E., Elbersen H.W., Weusthuis R., van Dijken J.P., Raamsdonk L. (2002). Co-production of bioethanol, electricity and heat from biomass residues. En: *12th European Conference and Technology Exhibition on Biomass for Energy, Industry and Climate Protection*. Amsterdam, The Netherlands.
21. Ghosh P., Ghose T.K. (2003). Bioethanol in India: Recent past and emerging future. *Advanced Biochemical Engineering and Biotechnology*, 85: 1-27.
22. Pan X., Arato C., Gilkes N., Gregg D., Mabee W., Pye K., Xiao Z., Zhang X., Saddler J. (2005). Biorefining of softwoods using ethanol organosolv pulping: Preliminary evaluation of process streams for manufacture of fuel-grade ethanol and co-products. *Biotechnology and Bioengineering*, 90(4): 473-481.
23. Gong C.S., Cao N.J., Du J., Tsao G.T. (1999). Ethanol production from renewable resources. *Advances in Biochemical Engineering/Biotechnology*, 65(207-241).
24. De Bari I., Viola E., Barisano D., Cardinale M., Nanna F., Zimbardi F., Cardinale G., Braccio G. (2002). Ethanol production at flask and pilot scale from concentrated slurries of steam-exploded aspen. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 41: 1745-1753.
25. Lin Y., Tanaka S. (2006). Ethanol fermentation from biomass resources: current state and prospects. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 69: 627-642.
26. Leksawasdi N., Joachimsthal E.L., Rogers P.L. (2001). Mathematical modeling of ethanol production from glucose/xylose mixtures by recombinant *Zymomonas mobilis*. *Biotechnology Letters*, 23: 1087-1093.
27. Montesinos T., Navarro J.-M. (2000). Production of alcohol from raw wheat flour by amylglucosidase and *Saccharomyces cerevisiae*. *Enzyme and Microbial Technology*, 27: 362-370.
28. Gilson C.D., Thomas A. (1995). Ethanol production by alginate immobilised yeast in a fluidised bed bioreactor. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 62: 38-45.
29. Borzani W. (1987). Kinetics of ethanol production during the reactor feeding phase in constant fed-batch fermentation of molasses. *Biotechnology and Bioengineering*, 29: 844-849.
30. Converti A., Arni S., Sato S., Carvalho J.C.M., Aquarone E. (2003). Simplified modeling of fed-batch alcoholic fermentation of sugarcane blackstrap molasses. *Biotechnology and Bioengineering*, 84(1): 88-95.
31. Tsuji S., Shimizu K., Matsubara M. (1986). Performance evaluation of ethanol fermentor systems using a vector-valued objective function. *Biotechnology and Bioengineering*, 30: 420-426.
32. Costa A.C., Atala D.I.P., Maugeri F., Maciel R. (2001). Factorial design and simulation for the optimization and determination of control structures for an extractive alcoholic fermentation. *Process Biochemistry*, 37: 125-137.
33. Pascal F., Dagot C., Pingaud H., Corriou J.P., Pons M.N., Engasser J.M. (1995). Modeling of an industrial alcohol fermentation and simulation of the plant by a process simulator. *Biotechnology and Bioengineering*, 46: 202-217.
34. Naser S.F., Fournier R.L. (1988). A numerical evaluation of a hollow fiber extractive fermentor process for the production of ethanol. *Biotechnology and Bioengineering*, 32: 628-638.

35. Krishnan M., Taylor F., Davison B., Nghiem N. (2000). Economic analysis of fuel ethanol production from corn starch using fluidized-bed bioreactors. *Bioresource Technology*, 75: 99–105.
36. Hamelinck C.N., van Hooijdonk G., Faaij A.P.C. (2005). Ethanol from lignocellulosic biomass: techno-economic performance in short-, middle- and long-term. *Biomass and Bioenergy*, 28: 384–410.
37. Polakovič M., Mandenius C.-F. (1995). Retrofit of continuous ethanol fermentation of low concentration sugar solutions by addition of a second, concentrated sugar feed. *Process Biochemistry*, 30(4): 317-325.
38. Daugulis A.J., McLellan P.J., Jinghong L. (1997). Experimental investigation and modeling of oscillatory behavior in the continuous culture of *Zymomonas mobilis*. *Biotechnology and Bioengineering*, 56(1): 99-105.
39. McLellan P.J., Daugulis A.J., Jinghong L. (1999). The incidence of oscillatory behavior in the continuous fermentation of *Zymomonas mobilis*. *Biotechnology Progress*, 15: 667-680.
40. Zhang Y., Henson M.A. (2001). Bifurcation analysis of continuous biochemical reactor models. *Biotechnology Progress*, 17: 647-660.
41. Garhyan P., Elnashaie S.S.E.H. (2004). Static/dynamic bifurcation and chaotic behavior of an ethanol fermentor. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 43: 1260-1273.
42. Mahecha-Botero A., Garhyan P., Elnashaie S.S.E.H. (2006). Non-linear characteristics of a membrane fermentor for ethanol production and their implications. *Nonlinear Analysis: Real World Applications*, 7: 432-457.
43. da Silva Henriques A.W., da Costa A.C., Alves T.L.M., Lima E.L. (1999). A hybrid neural model of ethanol production by *Zymomonas mobilis*. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 77-79: 277-291.
44. Kapadi M.D., Gudi R.D. (2004). Optimal control of fed-batch fermentation involving multiple feeds using differential evolution. *Process Biochemistry*, 39: 1709-1721.
45. Wang F.-S., Jing C.-H. (1998). Fuzzy-decision-making problems of fuel ethanol production using a genetically engineered yeast. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 37: 3434-3443.
46. Reith J.H., Veenkamp J.M., van Ree R., de Laat W.T.A.M., Niessen J.J., de Jong E., Elbersen H.W., Claasen P.A.M. (2001). Co-production of bio-ethanol, electricity and heat from biomass wastes: potential and R&D issues. En: *The First European Conference on Agriculture & Renewable Energy*. Amsterdam, The Netherlands.
47. Wyman C.E. (1994). Ethanol from lignocellulosic biomass: Technology, economics, and opportunities. *Bioresource Technology*, 50: 3-16.
48. Eriksson G., Kjellström B., Lundqvist B., Paulrud S. (2004). Combustion of wood hydrolysis residue in a 150 kW powder burner. *Fuel*, 83: 1635-1641.
49. Carrocci L.R., James E.H. (1991). Cogeneration at alcohol production plants in Brazil. *Energy*, 16(8): 1147-1151.
50. Moreira J.S. (2000). Sugarcane for energy – recent results and progress in Brazil. *Energy for Sustainable Development*, 4(3): 43-54.
51. Prakash R., Henham A., Bhat I.K. (1998). Net energy and gross pollution from bioethanol production in India. *Fuel*, 77(14): 1629-1633.
52. Gallagher P., Schamel G., Shapouri H., Brubaker H. (2006). The international competitiveness of the U.S. corn-ethanol industry: A comparison with sugar-ethanol processing in Brazil. *Agribusiness*, 22(1): 109-134.
53. Echegaray O., Carvalho J., Fernandes A., Sato S., Aquarone E., Vitolo M. (2000). Fed-batch culture of *Saccharomyces cerevisiae* in sugarcane blackstrap molasses: invertase activity of intact cells in ethanol fermentation. *Biomass and Bioenergy*, 19: 39–50.
54. Atiyeh H., Duvnjak Z. (2003). Production of fructose and ethanol from cane molasses using *saccharomyces cerevisiae* ATCC 36858. *Acta Biotechnol*, 23(1): 37-48.
55. Leathers T.D. (2003). Bioconversions of maize residues to value-added coproducts using yeast-like fungi. *FEMS Yeast Research*, 3: 133-140.
56. Renewable Fuels Association. (2005). *Homegrown for the homeland. Ethanol Industry Outlook 2005*. Renewable Fuels Association. Disponible en: <http://www.ethanolrfa.org/outlook2005.html>. [Visitada en marzo de 2005].
57. Taylor F., Craig Jr J., McAloon A., Yang P., Wahjudi J., Eckhoff S. (2000). *Fuel ethanol fermentation of degerned and dehulled corn*. Bioenergy Buffalo, NY, USA.p.

58. Ancillotti F., Fattore V. (1998). Oxygenate fuels: Market expansion and catalytic aspect of synthesis. *Fuel Processing Technology*, 57: 163–194.
59. Rubio M., Tortosa J.F., Quesada J., Gómez D. (1998). Fractionation of lignocellulosics. Solubilization of corn stalks hemicelluloses by autohydrolysis in aqueous medium. *Biomass and Bioenergy*, 15(6): 483-491.
60. Arato C., Pye E.K., Gjennestad G. (2005). The Lignol approach to biorefining of woody biomass to produce ethanol and chemicals. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 121–124: 871-882.
61. Kaylen M., Van Dyne D.L., Choi Y.-S., Blase M. (2000). Economic feasibility of producing ethanol from lignocellulosic feedstocks. *Bioresource Technology*, 72: 19-32.
62. Wyman C.E. (2003). Potential synergies and challenges in refining cellulosic biomass to fuels, chemicals, and power. *Biotechnology Progress*, 19: 254-262.
63. Li X., Kraslawski A. (2004). Conceptual process synthesis: past and current trends. *Chemical Engineering and Processing*, 43: 589–600.
64. Rivera M., Cardona C.A. (2004). Análisis de procesos simultáneos reacción-extracción a nivel productivo. Generalidades del proceso, equilibrios fásico y químico simultáneos. *Ingeniería y Competitividad*, 6(1): 17-25.
65. Wooley R., Ruth M., Glassner D., Sheejan J. (1999). Process design and costing of bioethanol technology: a tool for determining the status and direction of research and development. *Biotechnology Progress*, 15: 794-803.
66. Lynd L.R. (1996). Overview and evaluation of fuel ethanol from cellulosic biomass: Technology, economics, the environment, and policy. *Annual Review of Energy and the Environment*, 21: 403-465
67. Lynd L.R., van Zyl W.H., McBride J.E., Laser M. (2005). Consolidated bioprocessing of cellulosic biomass: an update. *Current Opinion in Biotechnology*, 16: 577–583.
68. Lynd L.R., Elander R.T., Wyman C.E. (1996). Likely features and costs of mature biomass ethanol technology. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 57/58: 741-761.
69. Pisarenko Y.A., Cardona C.A., Danilov R.Y., Serafimov L.A. (1999). Design method of optimal technological flowsheets for reactive distillation processes. *Récents Progrès en Génie des Procédés*, 13: 325-334.
70. Pisarenko Y.A., Serafimov L.A., Cardona C.A., Efremov D.L., Shuvalov A.S. (2001). Reactive distillation design: Analysis of the process statics. *Reviews in Chemical Engineering*, 17(4): 253-325.
71. Cardona C.A., López L.J., López F.E. (2004). Separación de ácido láctico por destilación reactiva. *Revista Universidad EAFIT*, 40((135)): 40-53.
72. Cysewski G.R., Wilke C.R. (1977). Rapid ethanol fermentations using vacuum and cell recycle. *Biotechnology and Bioengineering*, 19: 1125-1143.
73. Calibo R.L., Matsumura M., Kataoka H. (1989). Continuous ethanol fermentation of concentrated sugar solutions coupled with membrane distillation using a PTFE module. *Journal of Fermentation and Bioengineering*, 67(1): 40-45.
74. O'Brien D., Roth L., McAloon A.J. (2000). Ethanol production by continuous fermentation-pervaporation: A preliminary economic analysis. *Journal of Membrane Science*, 166: 105–111.
75. Bruce L.J., Daugulis A.J. (1991). Solvent selection strategies for extractive biocatalysis. *Biotechnology Progress*, 7: 116-124.
76. Bruce L.J., Daugulis A.J. (1992). Extractive fermentation by *Zymomonas mobilis* and the use of solvent mixtures. *Biotechnology Letters*, 14: 71-76.
77. Gros H.P., Díaz S., Brignole E.A. (1998). Near-critical separation of aqueous azeotropic mixtures: process synthesis and optimization. *Journal of Supercritical Fluids*, 12: 69–84.
78. Sobočan G., Glavič P. (2000). Optimization of ethanol fermentation process design. *Applied Thermal Engineering*, 20: 529–543.

4. Principales Tendencias en la Síntesis de Procesos

4.1. Diseño Conceptual de Procesos

La ingeniería de procesos se encarga del desarrollo de procedimientos, técnicas y herramientas para abordar los problemas genéricos de diseño, operación y control de los procesos productivos relacionados con los diferentes sectores de la industria química [1]. Como parte de la ingeniería de procesos, el diseño de procesos juega un papel fundamental en el desarrollo de tecnologías eficientes, especialmente en términos tecno-económicos y ambientales, para la obtención industrial de una amplia gama de productos. De esta manera su objetivo principal se constituye en seleccionar y definir una configuración del proceso que haga posible la conversión de las materias primas en el producto final de tal manera que cumpla unas especificaciones dadas y que su desempeño sea superior a las configuraciones existentes, o inexistentes en el caso de un nuevo producto que se introduzca en el mercado. En forma general el diseño de procesos se puede acometer desde la perspectiva de la ingeniería secuencial, de la ingeniería concurrente (simultánea), de la ingeniería inversa o de la reingeniería.

Desde el punto de vista del ciclo de vida de un proceso industrial, la ingeniería secuencial en su versión clásica involucra la realización de todas las etapas relacionadas en la Tabla 4.1 en forma consecutiva. La ingeniería inversa está basada en obtener información técnica de un producto con el fin de determinar de qué está hecho, qué lo hace funcionar y cómo fue fabricado. Este enfoque es particularmente útil en el caso de la síntesis de productos farmacéuticos, en especial en la producción de medicamentos genéricos, aunque en el caso de un bien básico como el alcohol etílico no aplica demasiado. La reingeniería busca el cambio radical del diseño del proceso a través de su revisión fundamental, para lograr mejoras decisivas del desempeño en términos de calidad, costos, rapidez, flexibilidad, satisfacción del cliente, etc., todas ellas en forma simultánea. La reingeniería no busca mejoras incrementales sino cambios drásticos que permitan alcanzar los objetivos trazados. La ingeniería concurrente, por su parte, propone la creación de un entorno de diseño en donde participen todos los actores involucrados en el desarrollo del producto y no sólo los diseñadores. De esta manera las particularidades del proceso de fabricación y las demandas del mercado se tendrán en cuenta en etapas tempranas del diseño, donde los cambios son muchos más fáciles de implementar y mucho menos costosos. Por consiguiente, los problemas, conflictos y necesidades de cambio se pueden detectar a tiempo para realizar las modificaciones necesarias con un esfuerzo sustancialmente menor que a través de la ingeniería secuencial. En este marco, la ingeniería concurrente aplicada al diseño de procesos implica la integración de todas las fases del

ciclo de vida de un proceso desde las primeras etapas, considerando el logro de varios objetivos. Así, la investigación y desarrollo y el diseño conceptual tienen que considerar no sólo la construcción de la planta, su operación, control y mantenimiento, sino el cumplimiento de objetivos tecno-económicos, de mercadeo, ambientales, e inclusive sociales. En la práctica y para el caso de bienes básicos (*commodities*), se llevan a cabo las primeras tres etapas del ciclo de vida de un proceso en forma concurrente. Si ya se conocen las vías de síntesis del producto dado como es el caso del alcohol carburante, el proceso de diseño se centra en la segunda y tercera etapas.

Tabla 4.1. Ciclo de vida de un proceso industrial.

Etapa del ciclo de vida	Involucra
Síntesis de la ruta química	Desarrollo de las etapas de la síntesis química Selección de las mejores etapas de la síntesis
Diseño conceptual de procesos	Integración de funciones Selección heurística de las operaciones unitarias y de la estructura de reciclo Optimización de la superestructura
Desarrollo del proceso	Obtención experimental de datos cinéticos y físicos Pruebas de reacción y separación Planta piloto Pruebas de escalado en frío
Ingeniería del proceso	Definición de todos los equipos de proceso y control para la evaluación económica detallada
Integración del sitio	Conexión de flujos de materia y energía con otros procesos y servicios
Ingeniería detallada	Definición de todos los detalles que permitan la compra y construcción
Operación de la planta	Búsqueda de un segundo uso
Fin del ciclo de vida	Desmontar y reutilizar las partes

Fuente: Harmsen [2].

En este trabajo se abordan justamente estas dos etapas con énfasis en la síntesis de procesos integrados para la producción de bioetanol. De hecho se consideran elementos de ingeniería concurrente al considerar como criterios de evaluación no solamente indicadores técnicos (rendimiento, productividad, consumo energético), sino además indicadores financieros y ambientales en el marco de diseño de procesos integrados. Los criterios financieros y ambientales corresponden a lo que Li y Kraslawski [3] reportan como nivel de análisis de macro- y megaescala (integración de la planta y las unidades que la componen, e interacción entre las condiciones del mercado y el impacto sobre el medio ambiente, respectivamente). Justamente estos niveles de análisis se han desarrollado con mayor velocidad en los últimos 15 años como resultado de la globalización de la economía y del deterioro ambiental. La integración de procesos y aparatos, por su parte, corresponde al nivel de análisis de la microescala. En este nivel, la intensificación de procesos mediante procesos integrados e híbridos con mayor eficiencia y menor tamaño ha sido la

tendencia de desarrollo más importante cambiando el antiguo paradigma de un proceso químico constituido por una serie de operaciones unitarias en donde se acoplan los procesos y los aparatos en donde se llevan a cabo (mesoescala). Finalmente, la nanoescala (diseño molecular y nuevos materiales) se ha tornado especialmente importante para el diseño de procesos de obtención de productos de muy alto valor agregado.

La tarea de definir una configuración apropiada del proceso requiere la generación y evaluación de muchos esquemas tecnológicos (diagramas de proceso) para encontrar aquellos que exhiban mejores indicadores de desempeño, lo que se conoce como *síntesis de procesos*. En un problema de síntesis de procesos vienen dadas las entradas del sistema (tipo, composición, condiciones y flujo de materias primas) así como sus salidas (flujo y especificaciones del producto, restricciones de corrientes de efluentes) y la tarea consiste en definir la configuración del diagrama de proceso, o en otras palabras, la topología del esquema tecnológico que permita la obtención del producto con las materias primas que entran al proceso. Para ello se debe establecer como mínimo un criterio de comparación de las diferentes alternativas de diagramas de proceso propuestas con el fin de seleccionar la de mejor desempeño. La configuración comprende el tipo y cantidad de las operaciones y procesos unitarios requeridos por el proceso, así como su interconexión (corrientes de productos intermedios, recirculación de corrientes, corrientes de purga, etc.) y los parámetros de esta configuración (ante todo los relacionados con las condiciones de operación: caudales, temperaturas, presiones, composiciones). Los procedimientos de síntesis de procesos se pueden aplicar tanto al diseño conceptual de procesos nuevos como al rediseño o reconversión de procesos existentes. Algunos enfoques de la síntesis de procesos involucran y aplican conceptos fundamentales de la termodinámica como punto de partida para la generación de nuevas alternativas de configuraciones de proceso. Así, los consumos energéticos (basados en balances de entalpía) de diferentes esquemas tecnológicos pueden servir de base para la selección de las mejores alternativas. De forma similar, conceptos como la energía útil (exergía) de amplia utilización en ingeniería mecánica, también se pueden emplear como criterios de selección de alternativas. Recientemente, conceptos más globales del ámbito de la ecología como la emergia, se han intentado aplicar para escoger la mejor configuración de un proceso.

Durante la siguiente etapa, el *análisis de procesos*, se establece la estructura de los esquemas tecnológicos seleccionados a fin de mejorar el proceso mediante una comprensión más detallada del mismo. El tipo de problemas que aborda el análisis del proceso se sintetiza en lo siguiente: dadas las entradas del proceso y dada la configuración tecnológica del proceso que incluye cada una de las operaciones y procesos unitarios involucrados así como sus parámetros, hallar las salidas del sistema. El análisis está orientado a predecir cómo se ejecuta el proceso dado e involucra la descomposición del mismo en sus elementos constituyentes para el estudio individual de desempeño de cada unidad. Las características detalladas del proceso (caudales, presiones, temperaturas, composiciones) son predichas usando modelos matemáticos, correlaciones empíricas

y simulación de procesos asistida por computador. Además se emplean medios experimentales para estudiar el comportamiento del sistema, así como para validar el enfoque teórico utilizado para su descripción. Se podría considerar la etapa de diseño conceptual como la correspondiente a la síntesis de procesos, y la de desarrollo al análisis de procesos, aunque no hay una frontera nítida entre estas dos actividades de la ingeniería de procesos.

Aunque tradicionalmente la síntesis de procesos se lleva a cabo con anterioridad al análisis de procesos, las dos etapas interactúan entre sí para lograr sus objetivos. Así, para la evaluación del desempeño de una configuración tecnológica alternativa durante la síntesis de procesos, se requiere de modelos matemáticos para la predicción del comportamiento de las unidades de proceso, lo que involucra una tarea característica del análisis de procesos. Generalmente en la síntesis de procesos se emplean modelos agregados en los que el problema de síntesis se simplifica de forma considerable mediante la representación de un aspecto u objetivo que tiende a dominar el problema; además se utilizan también modelos aproximados o cortos (*short-cut models*) en los que la descripción de las operaciones de cada diseño propuesto se hace mediante modelos no lineales relativamente sencillos a fin de reducir los costos computacionales o para explotar la estructura algebraica de las ecuaciones. Por su parte, durante el análisis de procesos se involucran modelos rigurosos y complejos para predecir el desempeño de las diferentes unidades que conforman un esquema tecnológico [4]. De otro lado la *optimización de procesos* juega un papel muy importante durante el proceso de diseño. Una vez seleccionada la estructura determinada como la de mejor desempeño (lo que a su vez puede implicar el empleo de herramientas de optimización), y conocida la estructura de los componentes del sistema que permita predecir su comportamiento, se puede realizar la optimización del esquema tecnológico con el fin de encontrar los parámetros de operación óptimos que permitan maximizar o minimizar una función objetivo que evalúa el desempeño del sistema global con base en uno o varios criterios (técnicos, económicos, ambientales).

4.2. Síntesis de Procesos basada en Conocimiento

La generación de esquemas tecnológicos incluye la determinación del esquema de proceso óptimo (o cercano al óptimo) más los esquemas alternativos. Lo anterior implica que la tarea de síntesis de procesos es una compleja actividad que puede dividirse en varios subproblemas [5]. En la presente tesis se aborda en forma general subproblemas tales como la generación de rutas de procesamiento alternativas, la identificación de las operaciones unitarias requeridas, el análisis de muchas secuencias de operaciones unitarias para conformar una configuración óptima o por lo menos factible, la configuración de las columnas de separación (incluyendo las de mezclas azeotrópicas), la configuración de los esquemas integrados de reacción-reacción y reacción-

separación, y otros aspectos adicionales como la integración de calor, todos ellos aplicados a la producción de bioetanol.

Para acometer esta tarea se han planteado una serie de estrategias de solución que se pueden clasificar en dos grandes grupos: síntesis de procesos basada en conocimiento y síntesis de procesos basada en optimización. El segundo grupo de estrategias se orienta a la formulación del problema de síntesis en forma de un problema de optimización. Por su parte, el primer grupo de estrategias se concentra en la representación del problema de diseño así como en la organización del conocimiento requerido por dicho problema [3], es decir, se orienta al desarrollo de una representación que sea suficientemente rica que permita que sean incluidas todas las alternativas y lo suficientemente “inteligente” para que ignore en forma automática las opciones incoherentes. Generalmente el proceso de generación de múltiples diagramas de proceso alternativos se lleva a cabo mediante diferentes estrategias que implican por ejemplo la combinación de reglas heurísticas con estrategias evolutivas de diseño de procesos. Los métodos heurísticos son particularmente útiles cuando se tratan problemas muy grandes y complejos. Por lo general, estos métodos se basan frecuentemente en la observación de cómo se resuelven muchos otros problemas del mismo tipo. Los métodos basados en conocimiento implican una evolución del aprendizaje del objeto de estudio conforme se soluciona el problema propuesto, lo que a su vez redunda en la generación de alternativas nuevas y mejores. Sin embargo, es imposible garantizar que se alcance la estructura óptima cuando se emplean métodos heurísticos [6]. A continuación se enumeran algunos de los enfoques de síntesis de procesos basada en conocimiento más utilizados en ingeniería de procesos, lo mismo que algunos de los más novedosos y perspectivos.

4.2.1. Modificación evolutiva

La modificación evolutiva es el enfoque convencional de la síntesis de procesos que está basado en la experiencia de ingenieros e investigadores para condensarla en un conjunto programado de reglas heurísticas para tomar decisiones sobre la estructura del proceso. Por cuanto corresponde a una aproximación por ensayo y error, la principal limitación de este método es la dificultad de obtener información relevante en una forma adecuada para los cálculos computacionales.

4.2.2. Descomposición jerárquica

El método jerárquico heurístico es una extensión del enfoque puramente heurístico que entraña la modificación evolutiva y combina las reglas heurísticas con una estrategia evolutiva para el diseño de procesos [3]. Douglas [7] propuso un método por el cual cualquier proceso se puede descomponer en cinco niveles de análisis para su diseño. Esta estrategia tiene un carácter jerárquico secuencial por lo que en cada nivel de análisis se toman diferentes decisiones de diseño con base en

reglas heurísticas lo que permite generar diferentes alternativas, las cuales se evalúan desde un punto de vista económico utilizando métodos aproximados. Conforme se va avanzando en cada uno de los cinco niveles, más información resulta disponible y se va completando el esquema tecnológico del proceso. Según Douglas, la descomposición jerárquica comprende el análisis del proceso en los siguientes niveles:

- Procesos por lotes *vs.* procesos continuos
- Estructura de entrada-salida del esquema tecnológico
- Estructura de reciclos
- Síntesis del sistema de separación
- Red de intercambio de calor.

Un esquema ligeramente diferente de descomposición jerárquica corresponde al *diagrama de cebolla* en el cual se parte de la etapa de reacción hasta la sección de tratamiento de efluentes conforme se ilustra en la Figura 4.1. El diseño se inicia con la selección del reactor para dirigirse hacia el exterior del diagrama al adicionar otras *capas* como la separación y el sistema de reciclos [8]. Estos métodos heurísticos jerárquicos hacen énfasis en la estrategia de descomposición y rastreo de alternativas, lo que permite la ubicación rápida de configuraciones tecnológicas que frecuentemente están cerca de las soluciones óptimas [3]. Sin embargo la principal desventaja de estos métodos es la imposibilidad de manejar las interacciones entre los diferentes niveles o capas lo cual es resultado de su carácter secuencial. A pesar de ello, la naturaleza de este enfoque permite descartar rápidamente muchas configuraciones alternativas que no conducen a “buenos” diseños. Adicionalmente, el análisis por niveles de diseño permite la utilización de simuladores de procesos con los cuales el diagrama de proceso se va completando de una manera evolutiva. Esta metodología ha sido aplicada principalmente a procesos de la industria química o petroquímica. Sin embargo, es menos frecuente la utilización de los procedimientos y esquemas de diseño de procesos en la industria microbiológica. De hecho no existen reportes para la síntesis de procesos en el caso del bioetanol por descomposición jerárquica.

4.2.3. Diseño dirigido a fenómenos

El enfoque de síntesis dirigido a fenómenos considera como bloques estructurales del diseño no las operaciones unitarias (como en el caso de la descomposición jerárquica) sino los fenómenos que ocurren en ellas a un nivel inferior de agregación [9]. Se cuentan como fenómenos las reacciones, los cambios de fase, los procesos de transferencia de calor y masas y el mezclado. En este caso, se divide (descompone) el problema de diseño en tres tareas: asignación de roles, agrupamiento de fenómenos y análisis de las condiciones de operación. Los objetivos de estas tareas se pueden formular a través de las siguientes preguntas:

- ¿Qué debería pasar en el proceso a fin de alcanzar la meta de diseño global?
- ¿Dónde debería pasar?
- ¿Cuándo y cómo debería pasar?

En la segunda tarea, se proponen los diseños alternativos en los cuales los fenómenos se agrupan en unidades y las variables continuas se describen como variables de tipo booleano (por ejemplo, ¿es la velocidad de un fenómeno cero o mayor a cero?). En la tercera etapa se definen las condiciones favorables en las unidades empleando relaciones de orden entre las cantidades ($dR/dt > dS/dt$) [9]. Este método está orientado a explorar unidades y procesos innovadores para apoyar la creatividad en el proceso de diseño. Sin embargo, el método se basa en una identificación e integración oportunista de las tareas según lo comentan Li y Kraslawski [3]. Este enfoque se ha aplicado en casos muy particulares como la producción de MTBE por destilación reactiva [10].

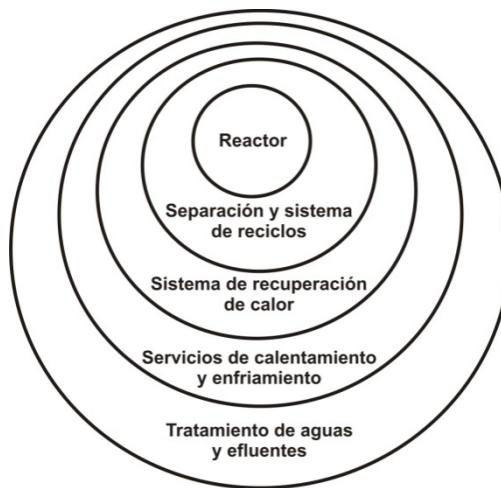


Figura 4.1. Descomposición jerárquica de acuerdo al “diagrama de cebolla”. Fuente: [8].

4.2.4. Enfoque basado en conflictos

En el marco del enfoque basado en conflictos se define la síntesis de procesos como el proceso de toma de decisiones para identificar y manejar los conflictos en el diseño a fin de satisfacer los requerimientos multi-objetivos [11]. Bajo este concepto se descompone un problema de diseño en sub-problemas en lugar de aplicar un diseño jerárquico, lo que permite superar los inconvenientes generados por la interacción entre varios niveles jerárquicos de análisis. El problema de diseño se representa por los conflictos entre los objetivos del diseño interrelacionados o por las características del esquema tecnológico [3]. Los conflictos entre los objetivos son transferidos a conflictos entre las propiedades del proceso y los parámetros de operación. La generación de alternativas se hace mediante la selección de reglas heurísticas de diseño mediante una tabla de

conflictos lo que favorece la síntesis de alternativas prometedoras e innovadoras en las primeras etapas del diseño del proceso [11]. Indudablemente, este enfoque representa un cambio de paradigma en el diseño de procesos aunque todavía se deben desarrollar varios aspectos como la cuantificación de los conflictos y de las reglas heurísticas en función de su contribución a los conflictos, así como el desarrollo de los algoritmos de solución.

4.2.5. Síntesis de procesos basada en termodinámica

Aunque la termodinámica impone restricciones a los diferentes procesos químicos, también se constituye en una potente fuente de guías de diseño para la generación de alternativas tecnológicas de mejor desempeño. Así por ejemplo, la consideración de la segunda ley de la termodinámica para el análisis de la eficiencia energética de esquemas tecnológicos a través de un balance de exergía, permite evaluar y seleccionar la mejor configuración alternativa para un proceso determinado. Este balance tiene en cuenta que siempre la energía se va a degradar, lo que implica una pérdida de trabajo por parte de los flujos de materia y energía que entran o salen de un sistema de acuerdo al segundo principio de la termodinámica [12]. Sorin *et al.* [13] propusieron la aplicación de indicadores basados en el balance energético, como la eficiencia de la exergía utilizable y la contribución local de la exergía para cada operación, utilizándolos como criterios para la reducción de una superestructura de esquemas tecnológicos en el caso de la obtención de benceno a partir de ciclohexano. La metodología de síntesis de procesos desarrollada permitió obtener un diseño de esquema tecnológico con mejor desempeño respecto al consumo de materia prima, a la cantidad de emisiones y al coeficiente de exergía utilizable, comparándola con los procedimientos de síntesis de procesos basada en la descomposición jerárquica o en la programación matemática para el mismo proceso de obtención de benceno. De hecho, el análisis de la segunda ley es la base para la exploración y generación de alternativas tecnológicas innovadoras en el marco de los métodos algorítmicos para el diseño de procesos [14].

Para la síntesis de procesos sostenibles y amigables ambientalmente, se ha propuesto la utilización del concepto de emergia. Este enfoque explota el hecho de que los sistemas industriales obedecen también las leyes de la naturaleza como sistemas ecológicos. Ya que todos los materiales y servicios son formas transformadas y almacenadas de energía solar, la cantidad de energía solar usada directa o indirectamente para elaborar cualquier producto se puede emplear como una medida de la entrada o inversión ecológica en ese producto o servicio. De esta manera, la energía solar incorporada (emergia) es usada como patrón de comparación para la síntesis de procesos [15].

4.2.6. Análisis de la estática

Otro de los enfoques basados en termodinámica que ha permitido la síntesis de procesos integrados de reacción-separación es el análisis de la estática [16]. Este tipo de análisis se basa en

los principios de la termodinámica topológica y ha sido utilizado ampliamente en el diseño de procesos de destilación reactiva [17, 18], aunque también es aplicable a la síntesis de trenes de destilación. El análisis de la estática proporciona los fundamentos y herramientas necesarios para el diseño preliminar de procesos de destilación, de destilación reactiva, y más recientemente, de extracción reactiva y fermentación extractiva, a través del desarrollo de métodos aproximados basados en una representación gráfica que permite la visualización de la trayectoria del proceso. Con ayuda de estos métodos se hace posible la especificación de las condiciones de operación y los regímenes correspondientes a estados estacionarios estables. Esta información es utilizada posteriormente durante el modelamiento riguroso de los procesos o para su simulación empleando paquetes comerciales en las etapas subsiguientes del diseño. Para ello se requiere de la información sobre las propiedades estáticas (que no varían con el tiempo) tanto del equilibrio de fases (separación) como del equilibrio químico (reacción). La estática de los procesos de destilación en régimen de separabilidad infinita ha sido representada suficientemente a través de la termodinámica topológica [19-22], mientras que la estática de la transformación química está menos desarrollada. Sin duda, este enfoque es de gran utilidad para el diseño de procesos aplicando el principio de integración, aunque su aplicación se ha orientado fundamentalmente a la industria petroquímica y química orgánica básica [23, 24]. La aplicación de este enfoque a los procesos biológicos ha sido muy limitada, aunque es difícil de subvalorar el potencial de la integración en el desarrollo de procesos biotecnológicos innovadores y de alto desempeño.

Además de los anteriores, se han venido desarrollando otro tipo de enfoques para la síntesis de procesos basada en conocimiento como el razonamiento basado en casos, el diseño axiomático y el análisis de medios-fines [3]. El razonamiento basado en casos se apoya en datos muy específicos de situaciones anteriores y reutiliza los resultados y la experiencia previos para ajustarlos a la solución de problemas nuevos de diseño. El diseño axiomático se basa en el principio de que un buen diseño mantiene la independencia de sus requerimientos funcionales, así como en el axioma de que su contenido de información se debe minimizar. Finalmente, el análisis de medios-fines considera que el propósito de un proceso químico consiste en aplicar varias operaciones en una secuencia tal que se eliminen las diferencias entre las propiedades de las materias primas y de los productos. Se espera la entrada en vigencia de nuevos paradigmas para la generación de diseños en el futuro jalónados, por ejemplo, por el desarrollo de la inteligencia artificial [25].

4.3. Síntesis de procesos basada en optimización

La síntesis de procesos basada en optimización hace uso de herramientas de optimización para identificar la mejor configuración de un diagrama de proceso. Para ello se requiere definir una superestructura que considere una cantidad significativa de variaciones en la topología de las configuraciones tecnológicas de un proceso dado. La evaluación y la definición del mejor diagrama

de proceso se lleva a cabo generalmente resolviendo un problema de programación no lineal mixta entera (MINLP, por sus siglas en inglés). De esta manera, el proceso de síntesis se lleva a cabo de forma automática excluyendo en lo posible la formulación de reglas heurísticas.

La gran ventaja de este enfoque basado en optimización radica en la generación de un marco general para resolver una gran variedad de problemas de síntesis de procesos llevando a cabo un análisis más riguroso de la estructura del proceso global. En particular se deben especificar todas las ecuaciones correspondientes a los modelos de cada unidad de proceso lo que permite definir el grado de rigurosidad en la descripción de las operaciones y procesos unitarios involucrados. Ello implica la solución del problema de optimización considerando en forma simultánea todos los modelos de las operaciones y procesos unitarios (enfoque orientado a ecuaciones), a diferencia de la mayoría de simuladores de procesos comerciales (Aspen Plus, Pro/II, SuperPro Designer) que utilizan un enfoque modular-secuencial en la que el esquema de cálculo involucra modelos para cada unidad a los que el usuario no tiene acceso directo y que se resuelve teniendo en cuenta el orden de las unidades que conforman el diagrama de proceso. Las principales desventajas de esta metodología están relacionadas con el hecho de que la configuración óptima sólo se puede encontrar dentro de las alternativas consideradas en la superestructura formulada [3], la complejidad matemática y las dificultades surgidas en la definición de la superestructura de configuraciones tecnológicas, es decir, la dificultad de garantizar que la superestructura inicial contenga la “mejor” solución [25]. En este sentido, sólo es posible formular el problema de diseño como un problema de programación (optimización) matemática cuando se puedan enumerar todas las alternativas que se quieren considerar y se puedan evaluar las mismas cuantitativamente [6]. Adicionalmente, este enfoque presenta grandes dificultades cuando se trata con problemas de optimización no definidos completamente o con el manejo de la incertidumbre que resulta del carácter multiobjetivo de los problemas de diseño [3].

4.3.1. Aspectos matemáticos

La complejidad matemática inherente a esta estrategia de síntesis está relacionada con la naturaleza no diferenciable, discontinua y no convexa de los problemas de MINLP resultantes. Sin embargo, en la última década se han desarrollado nuevas técnicas de optimización que, junto a los grandes avances en recursos computacionales, han hecho más factible la utilización de este enfoque en la síntesis de procesos [25], aunque subsiste la dificultad en el caso de problemas de síntesis muy grandes y complejos.

En la Figura 4.2 se muestra uno de los conceptos relacionados con la solución de problemas del tipo MINLP para la síntesis de procesos [31]. Una vez se define la superestructura que contiene todas las posibles unidades de proceso requeridas para la transformación de una materia prima definida en un producto determinado, y que además contempla todas las posibles

conexiones entre esas unidades, se inicia un ciclo de optimización que emplea herramientas de programación lineal mixta entera (MILP). Mediante este ciclo de optimización se van escogiendo qué corrientes que conectan las unidades de proceso van a estar presentes en la primera configuración tecnológica a evaluar, lo cual se hace especificando el valor de variables enteras (por ejemplo, 1 si existe una corriente que conecte dos unidades, 0 si esta corriente no existe). La configuración seleccionada de esta manera representa el modelo del proceso el cual se involucra en un ciclo de programación no lineal (NLP). En dicho ciclo se determinan los valores óptimos de las variables continuas del proceso (temperaturas, presiones, caudales, composiciones, etc.) lográndose la optimización del modelo de proceso evaluado. Una vez se termina la optimización de la configuración mediante NLP, se define una segunda configuración del esquema tecnológico variando los valores de las variables enteras, es decir, seleccionando nuevas corrientes de conexión entre las unidades de proceso, y el procedimiento se repite. De esta forma, en un ciclo externo representado por el algoritmo MILP se escogen las diferentes configuraciones de los diagramas de proceso para que, en un ciclo interno a través de un programa de optimización basado en NLP, se determinen los valores óptimos de sus parámetros de operación. Al repetir y completar los dos ciclos se determina la mejor configuración tecnológica del proceso que maximice o minimice la función objetivo definida y para la cual se han determinado los valores óptimos de sus parámetros de operación de forma simultánea.

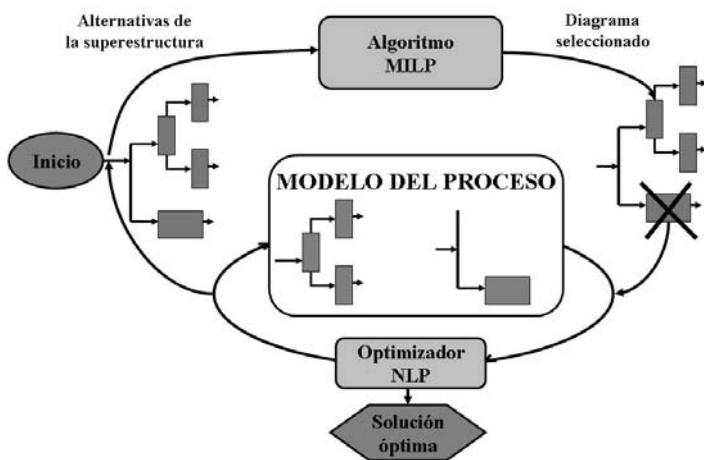


Figura 4.2. Diagrama conceptual de uno de los algoritmos más utilizados para la síntesis de procesos basada en optimización.

La solución a los problemas del tipo NLP se basa generalmente en algoritmos de programación cuadrática sucesiva (SQP, por sus siglas en inglés) o en el método del gradiente reducido. Entre los principales métodos de solución de los problemas MINLP se cuentan los de

ramificación y acotamiento (*branch and bound*) [26], descomposición generalizada de Benders (*generalized Benders decomposition*) [27] y aproximación exterior (*outer approximation*) [28]. Una nueva tendencia en la formulación y solución de problemas de MINLP es la programación disyuntiva generalizada (*generalized disjunctive programming*) en donde se incluye la condición de que una restricción de un conjunto de tres tipos de restricciones se debe satisfacer exactamente [29]. Los tres tipos de restricciones comprenden desigualdades globales independientes de las decisiones discretas, disyunciones que son restricciones condicionales que involucran el operador “o”, y restricciones lógicas puras que involucran variables booleanas [4].

La formulación y solución de los principales tipos de problemas de programación matemática se puede realizar en una forma efectiva empleando sistemas como GAMS (*Generic Algebraic Modeling System*) [30]. Este sistema requiere que los modelos y la formulación del problema de optimización sean ingresados explícitamente en forma algebraica y crea automáticamente una interfaz con los códigos de resolución de varios tipos de problemas (solucionadores o *solvers*). Lo anterior supone una gran ventaja porque el usuario hace énfasis en el planteamiento del problema en sí y no en los métodos para su resolución. GAMS posee un potente conjunto de solucionadores para diferentes problemas de optimización (LP, NLP, MILP, MINLP, entre otros), además de que posibilita el ingreso de ecuaciones indexadas lo cual es de gran utilidad en el caso de modelos de gran tamaño.

Los métodos de programación no lineal garantizan que se encuentre el óptimo global siempre y cuando tanto la función objetivo como las restricciones sean convexas [31]; si éste no es el caso, no se puede garantizar la solución global. Los métodos rigurosos o exactos de optimización global garantizan una aproximación arbitrariamente cercana al óptimo global, al igual que realizan la verificación de que se ha alcanzado dicha aproximación. Estos métodos incluyen el método de ramificación y acotamiento, los métodos basados en la aritmética de intervalos [32, 33] y procedimientos de inicios múltiples en los cuales se invoca un optimizador local a partir de múltiples puntos iniciales [34]. En los últimos años se han adelantado avances significativos en métodos de optimización global rigurosa. Estos métodos asumen que se presentan estructuras especiales en este tipo de problemas como funciones bilineales, lineales, fraccionadas y cóncavas separables; se ha mostrado que los modelos algebraicos se pueden reducir siempre a estas estructuras siempre y cuando no involucren funciones trigonométricas [4].

Otro tipo de técnicas de optimización global corresponde a los métodos no rigurosos o métodos heurísticos de búsqueda. Estos métodos pueden encontrar los óptimos globales pero no lo garantizan y generalmente no están en capacidad de probar que han encontrado una solución global aún si lo han hecho. Sin embargo, estos procedimientos frecuentemente encuentran buenas soluciones y se pueden aplicar con éxito a problemas del tipo MINLP. En estos casos, el método heurístico empieza con una solución inicial y explora todas las soluciones en cierta vecindad a ese

punto buscando una solución mejor, repitiendo el procedimiento si la encuentra. Los algoritmos metaheurísticos direccionan y mejoran la búsqueda con un algoritmo heurístico. Se incluyen en esta categoría la búsqueda tabú, búsqueda dispersa, recocido simulado y algoritmos genéticos [34]. En particular, métodos estocásticos como el recocido simulado [35] y los algoritmos genéticos [36] han adquirido cada vez mayor popularidad, no hacen ninguna suposición sobre la forma de las funciones, requieren algún tipo de discretización y las violaciones de las restricciones se manejan mediante funciones de penalización [4].

4.3.2. Superestructuras

Uno de los grandes retos en la síntesis de esquemas tecnológicos basada en optimización es el problema de la definición de la superestructura de alternativas que contenga la mejor solución. La mayoría de los trabajos reportados se ha basado en una representación a mano de la superestructura para cada problema en particular sin seguir principios generales. A fin de generalizar este procedimiento se hace necesario definir el tipo de representación de la superestructura que se emplea dado un conjunto de alternativas. Entre los principales tipos de representación propuestos se cuentan la red de estados-tareas y la red de estados-equipos. En el primer tipo se emplean dos clases de nodos (estados y tareas) para la representación, asignándose los equipos implícitamente a través de los modelos. En el segundo tipo de representación, se emplean como nodos los estados y los equipos, asignándose de una manera implícita las tareas [4].

Otro de los aspectos cruciales en la optimización de superestructuras es el referido a cómo generar en forma sistemática la superestructura de tal forma que incluya todas las alternativas de interés. Una de las tendencias en este campo es la generación automática de superestructuras, que se ha desarrollado para el caso de redes de proceso lineales empleando un algoritmo basado en grafos y garantizando un espacio de búsqueda suficientemente grande para incluir la solución óptima [37]. Fraga [38, 39] ha desarrollado el sistema Jacaranda que está en capacidad de resolver un problema de síntesis de procesos mediante la generación automática de la superestructura al mismo tiempo que se ejecuta el procedimiento de búsqueda. El sistema Jacaranda está basado en el uso de un procedimiento de enumeración implícita que genera y analiza un grafo dirigido que representa el problema de síntesis.

El nivel de detalle del modelo de optimización también desempeña un papel fundamental en el enfoque basado en optimización. En general, los modelos se pueden clasificar en tres clases principales: modelos agregados, aproximados y rigurosos [4]. La primera clase de modelos se emplea para representaciones de alto nivel en las que el problema de síntesis se simplifica por un aspecto u objetivo que tiende a dominar el problema. Como ejemplos de este tipo de modelos se cuentan los modelos para predecir los servicios mínimos y el número mínimo de unidades de una red de intercambio de calor y las redes de intercambio de masas. Los modelos aproximados o cortos

se emplean en superestructuras con alto grado de detalle que involucran la optimización de costos de capital y de operación, pero en los que el desempeño de las unidades individuales se predice con modelos no lineales relativamente simples a fin de reducir el esfuerzo computacional. Como ejemplos se pueden citar las secuencias de destilación, y los esquemas tecnológicos de proceso. Finalmente, los modelos rigurosos también se aplican en superestructuras detalladas pero involucrando modelos rigurosos y complejos para predecir el comportamiento de las unidades, como por ejemplo la síntesis de trenes de destilación para mezclas ideales y no ideales.

4.3.3. Métodos híbridos

Los métodos híbridos para la síntesis de procesos hacen uso de las herramientas de programación matemática basadas en optimización en combinación con el enfoque basado en conocimiento. Por ejemplo, se ha mejorado la síntesis de redes de intercambio de calor por optimización empleando un enfoque heurístico basado en los fenómenos físicos [40]. Se ha desarrollado un método para la síntesis de procesos que explota las ventajas de la programación matemática que emplea técnicas de MINLP y la descomposición jerárquica manteniendo la consistencia de sus principios fundamentales. El método consiste en resolver el esquema tecnológico completo en cada nivel de la descomposición. Se emplean modelos agregados (de “caja negra”) para los subsistemas que están en niveles inferiores de la jerarquía evaluando así su interacción con el problema de MINLP detallado del subsistema del nivel que se está analizando. Los subsistemas son: reacción, separación e integración de calor [41]. De esta manera se evita la resolución de un modelo de MINLP a gran escala.

4.4. Consideraciones Finales

La absoluta mayoría de los métodos de diseño conceptual de procesos, en particular, de síntesis de procesos, han sido desarrollados para procesos de la industria química básica y petroquímica. Muchos de estos enfoques están orientados especialmente al diseño de esquemas de separación, particularmente de trenes de destilación. Por ello reviste un especial interés la aplicación de estas metodologías a procesos biotecnológicos los cuales son de naturaleza compleja y altamente multicomponente. Ninguno de estos enfoques se puede aplicar en forma genérica a cualquier tipo de problema de síntesis más aún en el caso de un proceso biológico. Considerando lo anterior, se requiere la aplicación de como mínimo dos estrategias o procedimientos de síntesis para abordar el diseño de procesos de alto desempeño tecno-económico y ambiental para la producción e alcohol carburante. De esta manera, se puede cubrir un mayor número de posibilidades dando además mayor cabida a la creatividad en el proceso de diseño, fuente de la innovación. Por lo tanto, el empleo de estrategias de síntesis que compilen y utilicen de manera sistemática el conocimiento acumulado alrededor de un objeto de estudio como el sistema de producción de bioetanol,

contribuye directamente a rastrear y filtrar las mejores alternativas de configuraciones tecnológicas que se enumeraron en el Capítulo 1 y se describieron más en detalle en el Capítulo 2. Estas consideraciones explican la razón por la cual en esta disertación se optó por utilizar no una, sino dos estrategias de síntesis de procesos las cuales, aunque son complementarias y no contradictorias, son notablemente diferentes en cuanto a su naturaleza y metodología.

4.5. Referencias

1. Perkins J. (2002). Education in process systems engineering: past, present and future. *Computers and Chemical Engineering*, 26: 283–293.
2. Harmsen G.J. (2004). Industrial best practices of conceptual process design. *Chemical Engineering and Processing*, 43: 677-681.
3. Li X., Kraslawski A. (2004). Conceptual process synthesis: past and current trends. *Chemical Engineering and Processing*, 43: 589–600.
4. Grossmann I.E., Caballero J.A., Yeomans H. (2000). Advances in mathematical programming for the synthesis of process systems. *Latin American Applied Research*, 30: 263-284.
5. Gani R., Kraslawski A. (2000). *Whole Process Synthesis & Integration – State of the Art*. Disponible en: <http://capenet.chemeng.ucl.ac.uk> [Visitada en junio de 2004].
6. Westerberg A.W. (2004). A retrospective on design and process synthesis. *Computers and Chemical Engineering*, 28: 447-458.
7. Douglas J.M. (1988). *Conceptual Design of Chemical Processes*. New York: McGraw-Hill. 601 p.
8. Smith R.M. (2005). *The nature of chemical process design and integration. Chemical Process: Design and Integration*. John Wiley & Sons: Hoboken, NJ, USA pp 1-15.
9. Gavrila I.S., Iedema P. (1996). Phenomena-driven process design, a knowledge-based approach. *Computers and Chemical Engineering*, 20(Suppl.): S103-S108.
10. Tanskanen J., Pohjola V.J., Lien K.M. (1995). Phenomenon driven process design methodology: Focus on reactive distillation. *Computers and Chemical Engineering*, 19(Suppl.): S77-S82.
11. Li X. (2004). *Conflict-based method for conceptual process synthesis*. Lappeenranta University of Technology: Lappeenranta, Finland. 79 p.
12. Bastianoni S., Marchettini N. (1997). Energy/exergy ratio as a measure of the level of organization of systems. *Ecological Modelling*, 99: 33-40.
13. Sorin M., Hammache A., Diallo O. (2000). Exergy based approach for process synthesis. *Energy*, 25: 105-129.
14. Seider W.D., Seader J.D., Lewin D.R. (1999). *Process Design Principles. Synthesis, Analysis and Evaluation*. New York: John Wiley & Sons. 824 p.
15. Bakshi B.R. (2000). A thermodynamic framework for ecologically conscious process systems engineering. *Computers and Chemical Engineering*, 24: 1767-1773.
16. Pisarenko Y.A., Serafimov L.A., Cardona C.A., Efremov D.L., Shuvalov A.S. (2001). Reactive distillation design: Analysis of the process statics. *Reviews in Chemical Engineering*, 17(4): 253-325.
17. Pisarenko Y.A., Cardona C.A., Danilov R.Y., Serafimov L.A. (1999). Design method of optimal technological flowsheets for reactive distillation processes. *Récents Progrès en Génie des Procédés*, 13: 325-334.
18. Pisarenko Y.A., Cardona C.A., Serafimov L.A. (2001). Реакционно-ректификационные Процессы: Достижения в области исследования и практического использования (Procesos de Destilación Reactiva: Avances en Investigación y Aplicación Práctica, en ruso). Moscú: Luch. 268 p.
19. Serafimov L.A., Zharov V.T., Timofeev V.S. (1971). Rectification of multicomponent mixtures, I. Topological analysis of liquid-vapour phase equilibrium diagrams. *Acta chimica (Hungarian Academy of Sciences)*, 69(4): 383-396.

20. Serafimov L.A., Zharov V.T., Timofeev V.S., Balashov M.I. (1973). Rectification of multicomponent mixtures, II. Local and general characteristics of the trajectories of rectification processes at infinite reflux ratio. *Acta chimica (Hungarian Academy of Sciences)*, 75(2): 193-211.
21. Serafimov L.A., Zharov V.T., Timofeev V.S. (1973). Rectification of multicomponent mixtures, III. Local characteristics of the trajectories of continuous rectification processes at finite reflux ratios. *Acta chimica (Hungarian Academy of Sciences)*, 75(3): 235-254.
22. Serafimov L.A., Zharov V.T., Timofeev V.S. (1973). Rectification of multicomponent mixtures, IV. Non-local characteristics of continuous rectification trajectories for ternary mixtures at finite reflux ratios. *Acta chimica (Hungarian Academy of Sciences)*, 75(3): 255-270.
23. Cardona C.A., Matallana L.G., Gómez A., Cortés L.F., Pisarenko Y.A. (2002). Phase equilibrium and residue curve analysis in DIPE production by reactive distillation. En: *IV Iberoamerican Conference on Phase Equilibria and Fluid Properties for Process Design*. Foz de Iguazu, Brasil.
24. Cardona C.A., Pisarenko Yu.A., Serafimov L.A. (2000). ДИПЭ как альтернативная добавка к моторным топливам (DIPE como aditivo alternativo de combustibles para motor, en ruso). *Science and Technology of Hydrocarbons*, 4(11): 72-73.
25. Barnicki S.D., Siirola J.J. (2004). Process synthesis prospective. *Computers and Chemical Engineering*, 28(441-446).
26. Gupta O.K., Ravindran V. (1985). Branch and bound experiments in convex nonlinear integer programming. *Management Science*, 31(12): 1533-1546.
27. Geoffrion A.M. (1972). Generalized Benders decomposition. *Journal of Optimization Theory and Applications*, 10(4): 237-260.
28. Duran M.A., Grossmann I.E. (1986). An outer approximation algorithm for a class of mixed-integer nonlinear programs. *Math Programming*, 36(3): 307-339.
29. Raman R., Grossmann I.E. (1991). Relation between MILP modelling and logical inference for chemical process synthesis. *Computers and Chemical Engineering*, 15: 73-84.
30. GAMS Development Corporation. (2007). *GAMS — A User's Guide*. Washington: GAMS Development Corporation. 154 p.
31. Floudas C.A. (1995). *Nonlinear and Mixed-Integer Optimization*. New York: Oxford University Press. 462 p.
32. Stadherr M.A. (1997). Large-scale process simulation and optimization in a high performance computing environment. En: *Aspen World 97*. Boston, MA, USA.
33. Byrne R.P. (Bogle, I.D.L.). An accelerated interval method for global optimisation. *Computers and Chemical Engineering*, 20(Suppl.): S49-S54.
34. Edgar T.F., Himmelbleau D.M., Lasdon L.S. (2001). *Optimization of Chemical Processes*. New York: McGraw-Hill. 651 p.
35. Kirkpatrick S., Gelatt C.D., Vechi M.P. (1983). Optimization by simulated annealing. *Science*, 220(4598): 671 - 680.
36. Goldberg D.E. (1989). *Genetic Algorithms in Search, Optimization and Machine Learning*. Reading, MA, USA: Addison-Wesley. 432 p.
37. Friedler F., K. T., Huang Y.W., Fan L.T. (1993). Graph-theoretic approach to process synthesis: polynomial algorithm for maximum structure generation. *Computers and Chemical Engineering*, 17: 929-942.
38. Fraga E.S. (1998). The generation and use of partial solutions in process synthesis. *Transactions of the Institution of Chemical Engineers*, 76(A1): 45-54.
39. Fraga E.S., Steffens M.A., Bogle I.D.L., Hind A.K. (2000). *An object oriented framework for process synthesis and simulation*. En: Malone M.F., Trainham J.A., Carnahan B. (Eds.). *Foundations of Computer-Aided Process Design*. AIChE Symposium Series. Vol. 96, no. 323, pp 446-449.
40. Gundersen T., Grossmann I.E. (1990). Improved optimization strategies for automated heat exchanger synthesis through physical insights. *Computers and Chemical Engineering*, 14(9): 925-944.
41. Daichendt M.M., Grossmann I.E. (1997). Integration of hierarchical decomposition and mathematical programming for the synthesis of process flowsheets. *Computers and Chemical Engineering*, 22(1-2): 147-175.

5. Metodología

5.1. Análisis de Procesos

El objetivo general de esta tesis se orientó a la síntesis de esquemas tecnológicos integrados para la producción biotecnológica de alcohol carburante a partir de tres tipos de materias primas colombianas. Estos esquemas demostraron un alto desempeño evaluado con base en indicadores técnicos, económicos y ambientales. Para lograr este objetivo se requirió llevar a cabo el estudio de cada una de las etapas involucradas en el proceso de conversión de los tres tipos de materias primas en etanol. Por consiguiente, se necesitó adelantar el análisis de los procesos relacionados con el fin de disponer de los elementos necesarios para establecer un caso base de diseño y sus alternativas, es decir, para la síntesis de procesos propiamente dicha, ya sea empleando la estrategia basada en conocimiento o la basada en optimización.

5.1.1. Materias primas

La estructura del proceso de producción de alcohol carburante depende fuertemente del tipo de materia prima empleado. Para esta tesis se contemplaron tres tipos principales de materia prima, seleccionándose para cada uno de ellos un material representativo pertinente para las condiciones colombianas.

El primer tipo de materia prima que se tuvo en cuenta para la síntesis de procesos corresponde a materiales con alto contenido de sacarosa. Se seleccionó el jugo de caña de azúcar considerando que esta materia prima es la principal candidata para las futuras destilerías que se construyan en Colombia en el futuro inmediato no vinculadas al sector azucarero. Lo anterior significa que este trabajo se enfocó en la síntesis de esquemas tecnológicos para destilerías autónomas que puedan emplear como materia prima tanto caña de azúcar como caña panelera. Esta selección se hizo con base en la disponibilidad y costos de esta materia prima en nuestro país.

El segundo tipo de materia prima estudiado correspondió a materiales con alto contenido de almidón. La materia prima de este tipo seleccionada como la más representativa y con mayor potencial en las condiciones colombianas es la yuca. Lo anterior se soporta en que este cultivo exhibe altos rendimientos, disponibilidad, bajos costos e impacto social, lo que ha conducido a que se proponga, después de la caña, como la materia prima más promisoria para la producción de alcohol carburante en Colombia.

El tercer tipo de materia prima analizado es la biomasa lignocelulósica. En calidad de materia prima representativa se escogió el bagazo de la caña de azúcar por ser un material de amplia disponibilidad en la agroindustria de la caña. La composición de este material es adecuada para la producción de alcohol carburante, a diferencia de materiales que como las maderas blandas tienen un alto contenido de lignina. Adicionalmente, el hecho de que el bagazo de caña es un subproducto de otras actividades económicas implica que no se estarían empleando campos de cultivo dedicados exclusivamente a la producción de biomasa, como sí sería el caso de la producción de etanol a partir de biomasa herbácea. Lo anterior implica que no habría competencia por áreas cultivables para producir ya sea alimentos o biocombustibles.

5.1.2. Tipos de modelos de fermentación e hidrólisis

Para iniciar el proceso de síntesis se requiere una descripción adecuada de las posibles etapas de proceso involucradas en los procedimientos de generación de alternativas. Para ello fue necesario definir el nivel de detalle de los modelos utilizados. Para la simulación detallada del proceso global, así como para la síntesis de procesos basada en optimización, se describió la fermentación mediante modelos cinéticos cuya estructura dependió del tipo de azúcares derivados del acondicionamiento y pretratamiento de la materia prima. En el caso del jugo de caña y de la yuca, los modelos utilizados se basaron en la transformación de la glucosa en alcohol etílico (aunque también se consideró la fructosa en el caso de la caña empleando modelos similares), mientras que para el bagazo la descripción cinética contempló la transformación en etanol de la glucosa y/o de la xilosa (como azúcar representativo de las pentosas contenidas en la biomasa lignocelulósica). Las etapas previas de hidrólisis de almidón se describieron mediante un enfoque estequiométrico, mientras que la hidrólisis de la celulosa se describió tanto en forma estequiométrica como mediante modelos cinéticos de hidrólisis debido al peso específico de esta etapa en la producción de etanol a partir de biomasa. Los modelos cinéticos utilizados se escogieron con base en la correspondiente revisión bibliográfica considerando la facilidad de su implementación, pero a la vez buscando que la naturaleza del fenómeno estudiado fuera contemplada en forma completa. De esta manera, se descartaron los modelos estructurados de carácter metabólico cuyo nivel de detalle no corresponde a un problema de síntesis de procesos. Por lo tanto se utilizaron modelos no estructurados que tuvieran en cuenta los siguientes aspectos: limitación por sustrato, inhibición por sustrato, inhibición por producto y crecimiento celular. Para los modelos de hidrólisis enzimática de la celulosa se consideró la inhibición de las endoglucanasas y cellobiohidrolasas por la celobiosa formada y la inhibición de la β -glucosidasa por la glucosa liberada.

Para el caso de la fermentación extractiva, se desarrolló un modelo riguroso que tuvo en cuenta los modelos cinéticos de la fermentación mencionados anteriormente, así como la descripción del equilibrio líquido-líquido basados en modelos de coeficientes de actividad. Se

probaron tres modelos para la determinación de los coeficientes de actividad tanto de la fase acuosa (el medio de cultivo que contiene el sustrato, la biomasa celular y el producto) y la fase orgánica (la fase del solvente escogido): NRTL, UNIFAC y UNIQUAC. Con base en las mejores predicciones del equilibrio líquido-líquido considerando datos experimentales publicados, se seleccionó el mejor método para el cálculo de los coeficientes de actividad. El modelo cinético se acopló al modelo del equilibrio líquido-líquido a fin de analizar las particularidades principales de este tipo de proceso. Alternativamente se desarrolló un método aproximado basado en los principios de la termodinámica topológica con el objeto de facilitar la especificación de las condiciones iniciales del proceso y determinar la zona factible de condiciones iniciales donde se puede llevar a cabo la fermentación extractiva. Asimismo se empleó el modelo desarrollado, con algunas modificaciones, en un modelo de optimización empleando el sistema GAMS [1].

5.1.3. Tipos de modelos de separación

El análisis de los métodos convencionales de separación como la destilación, se llevó a cabo con ayuda de los módulos correspondientes de los simuladores de procesos. Para ello se emplearon tanto los modelos aproximados (*short-cut models*) como los rigurosos que están disponibles en el paquete de simulación utilizado. Adicionalmente, para la especificación de las columnas de destilación en el simulador de procesos, lo mismo que para el diseño conceptual de los trenes de destilación, se hizo uso de los mapas de curvas residuales aplicando los principios de la termodinámica topológica, en particular, del análisis de la estática [2-4]. Para el caso de los modelos de adsorción, se hizo una extensa revisión de la literatura a fin de escoger un modelo para la deshidratación de etanol con tamices moleculares que no ofreciera mayor complejidad al momento de implementarlo en los procedimientos de síntesis de procesos, pero que a la vez ofreciera una descripción suficiente del proceso que permitiera el cálculo de los costos de operación y de capital correspondientes. Para el estudio del proceso de pervaporación empleado para la deshidratación de etanol se empleó un modelo riguroso obtenido de la literatura, el cual fue complementado con un modelo para el cálculo del coeficiente de actividad de la fase líquida y con las expresiones para el balance de energía con el objetivo de estimar los costos de capital y de operación.

5.2. Síntesis de Procesos basada en Conocimiento

La generación y evaluación de los esquemas tecnológicos mediante la estrategia basada en conocimiento empleó un procedimiento que permitió la generación sistemática de alternativas considerando las particularidades del proceso biotecnológico de obtención de alcohol carburante. Lo anterior, con el fin de encontrar configuraciones integradas de alto desempeño teniendo en cuenta criterios tecno-económicos y ambientales.

5.2.1. Límites del sistema estudiado

Para la estrategia de síntesis de procesos basada en conocimiento se examinaron tres materias primas representativas: caña de azúcar, yuca y bagazo de caña. El objeto de estudio correspondió al proceso de conversión de las materias primas vegetales en alcohol carburante conforme se ilustra en la Figura 5.1. Considerando el concepto de ciclo de vida del proceso de producción de alcohol carburante, esta tesis abordó una parte de las etapas incluidas en el sistema primario. No se consideró la producción de las materias primas vegetales, la cual involucra las prácticas agronómicas relacionadas con el cultivo y cosecha de la caña o de la yuca. Tampoco se incluyeron las etapas de extracción de los recursos primarios necesarios para la generación de la energía requerida por el proceso (petróleo, gas natural, carbón) y para la producción de materiales auxiliares como los fertilizantes o los insumos del proceso productivo. Asimismo se omitió el análisis de la etapa de utilización del producto, la cual corresponde a la combustión del etanol en los motores con sus respectivos efectos medioambientales.

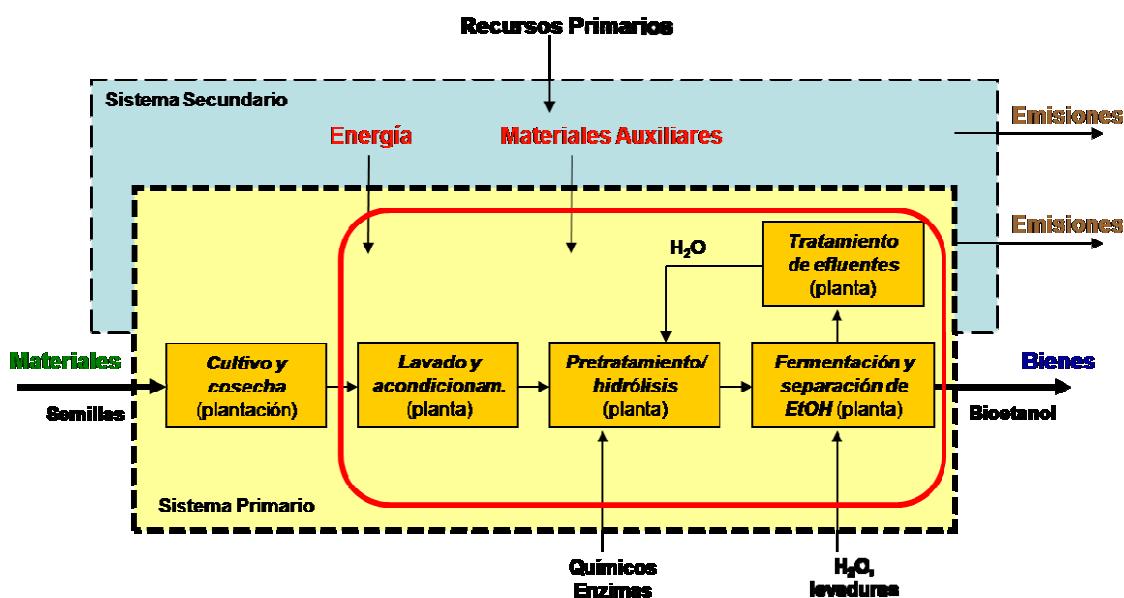


Figura 5.1. Diagrama esquemático de los sistemas involucrados en la producción de alcohol carburante considerando el ciclo de vida del proceso productivo. Las etapas incluidas en el recuadro rojo corresponden al proceso de conversión estudiado en esta tesis durante el procedimiento de síntesis basado en conocimiento.

5.2.2. Procedimiento de descomposición

En la Figura 5.2 se ilustran las etapas correspondientes a la estrategia de síntesis basada en conocimiento realizada mediante un procedimiento de generación sistemática de alternativas. En

este trabajo se utilizó un método de descomposición jerárquica de acuerdo a Douglas [5] con elementos de descomposición basada en el diagrama de cebolla (ver Figura 4.1). Por consiguiente, se contempló la descomposición del sistema estudiado en seis niveles de análisis (proceso por lotes vs. procesos continuos, estructura de entrada-salida, síntesis del sistema de reacción, síntesis del sistema de separación, tratamiento de efluentes y red de intercambio de calor). Luego la evaluación de cada nivel de análisis se llevó a cabo con ayuda de un árbol de síntesis que permitió la evaluación y generación sistemática de alternativas mediante el método de ramificación y acotamiento [6, 7]. La opción de ramificación y acotamiento utilizada fue la que se conoce en la literatura en inglés como *breadth-first* y que se podría traducir como *primero a lo ancho*. El sentido de esta estrategia se resume en seleccionar en cada nivel de decisión la alternativa con el mejor valor del criterio de evaluación (en este caso, potencial económico y ambiental), y luego evaluar las alternativas en el nivel siguiente de la descomposición jerárquica (ver Figura 5.3). Con este enfoque se evaluaron las configuraciones de la síntesis de procesos para los tres tipos de materia prima.

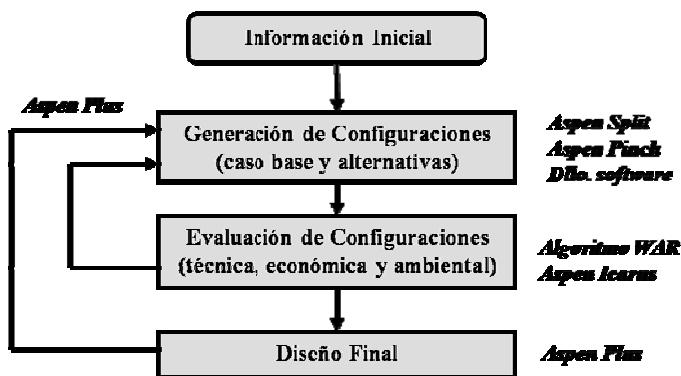


Figura 5.2. Etapas de la síntesis de procesos basada en conocimiento. Al lado de cada bloque se relacionan algunas de las herramientas de *software* utilizadas.

En los niveles superiores del proceso de descomposición jerárquica (1 y 2), se evaluaron las diferentes alternativas de configuraciones tecnológicas estudiadas utilizando un criterio simplificado de Potencial Económico. En el transcurso del proceso de síntesis de esquemas tecnológicos, se escogieron las opciones más perspectivas y se desecharon las que no mostraron una evaluación favorable. Con base en los resultados de la evaluación, en cada nivel se definió un caso base y se seleccionaron además otras alternativas de configuraciones de proceso perspectivas.

Se utilizó el simulador de procesos Aspen Plus (Aspen Technology, Inc., EUA) como herramienta principal para la definición, estructuración, especificación y evaluación de los balances de materia y energía de las configuraciones estudiadas. La información necesaria para la simulación de los diferentes esquemas tecnológicos, en especial las propiedades físico-químicas de las sustancias involucradas y los parámetros de diseño y operación de las diferentes operaciones y

procesos unitarios, provino de fuentes secundarias (artículos, informes técnicos, bases de datos, patentes, entre otros).

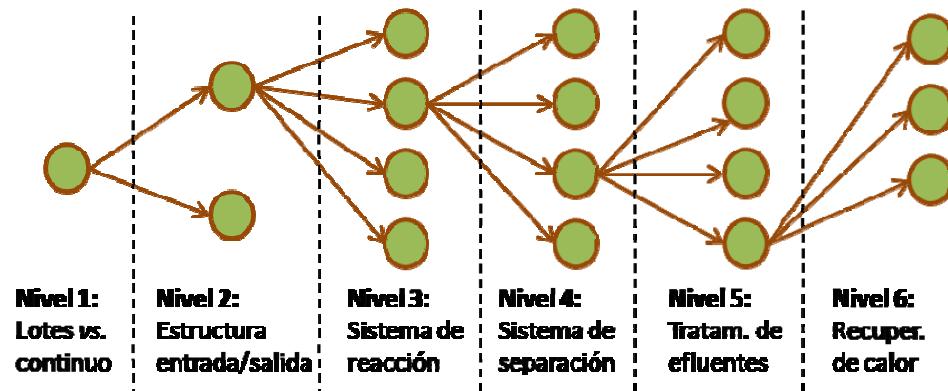


Figura 5.3. Árbol de síntesis basado en la estrategia de *primero a lo ancho*.

Los esquemas tecnológicos seleccionados en forma preliminar, se complementaron mediante la simulación rigurosa de las operaciones y procesos unitarios más relevantes lo que implicó la complementación de los balances de materia y energía y la utilización de modelos cinéticos para algunos procesos de transformación, particularmente los procesos biológicos. Cabe anotar que Aspen Plus (como la mayoría de simuladores basados en el enfoque modular-secuencial) no ofrece la posibilidad de introducir directamente las relaciones cinéticas que describen los procesos biológicos (fermentaciones, hidrólisis enzimáticas). Si bien este simulador tiene un régimen de trabajo orientado a ecuaciones [10], la presencia de sólidos en las corrientes imposibilita usar esta opción. Por lo anterior se decidió implementar una interfaz entre Aspen Plus y Excel con el fin de considerar las particularidades de las transformaciones biológicas. Si se utilizaba el enfoque estequiométrico para modelar las fermentaciones, resultaba muy difícil describir el comportamiento del sistema en el caso de la recirculación de células o considerar las relaciones no lineales de inhibición por producto o sustrato. De esta manera, se introdujeron los modelos cinéticos en una hoja de cálculo integrada al simulador. Estas mismas expresiones cinéticas se emplearon en la estrategia de síntesis basada en optimización. En aquellas etapas donde la simulación requirió un afinamiento de los datos o de las propiedades físico-químicas de las sustancias involucradas, se llevó a cabo un análisis de sensibilidad de los parámetros de operación del esquema tecnológico analizado.

En los últimos niveles jerárquicos de análisis (3-6) donde existe mayor grado de detalle de las diferentes alternativas, se realizó una evaluación más rigurosa atendiendo a criterios técnicos, económicos y ambientales. Como criterio técnico y económico se seleccionó el valor presente neto (NPV, por sus siglas en inglés) ya que considera la eficiencia técnica del proceso a través del

cálculo de los costos de producción, a la vez que considera el valor del dinero en el tiempo al evaluar el sistema como un proyecto de inversión que puede ser rentable o no [8]. Para la evaluación económica de los esquemas tecnológicos elegidos se utilizó la herramienta *Aspen Icarus Process Evaluator* (Aspen Technology, Inc., EUA). En el Anexo IV se relacionan los parámetros de entrada utilizados durante todas las evaluaciones económicas.

La evaluación ambiental de las diferentes alternativas estudiadas se realizó con ayuda del concepto de impacto ambiental potencial (PEI, por sus siglas en inglés) de un proceso. El PEI de una cantidad dada de materia o energía se considera como el efecto que esta materia o energía tendría en promedio sobre el ambiente si ellas fueran descargadas fuera del proceso. El PEI es de naturaleza probabilística dado que su definición implica que el impacto es una cantidad aún no realizada. Así, los impactos ambientales potenciales de un proceso químico o biotecnológico son causados generalmente por la energía y la materia que el proceso adquiere o emite al ambiente. El PEI fue calculado mediante el algoritmo WAR que está incluido en el *software WAR GUI* (*Environmental Protection Agency*, EPA, EUA). Este software fue modificado por nuestro grupo de investigación y las mejoras realizadas fueron incorporadas en las últimas versiones del programa que distribuye la EPA. Las categorías de impacto evaluadas por el algoritmo WAR [9] se dividen en dos grupos: atmosférica global y toxicológica local. Estas categorías se enuncian en el epígrafe de la Figura 7.3. El algoritmo WAR maneja dos clases de índices agregados para evaluar el impacto ambiental de un proceso los cuales son calculados a partir de los valores de los impactos ambientales potenciales correspondientes a cada categoría de impacto. La primera clase mide el PEI emitido por el proceso y la otra mide la generación de PEI en el mismo. Dentro de cada clase se definen dos índices principales: los de impacto total de salida (expresado como potencial de impacto por unidad de tiempo) y los de impacto por masa de producto. Entre más pequeño sea el valor de estos índices, el proceso es más eficiente ambientalmente. Dado que este valor depende de la capacidad de la planta, en esta tesis se escogió como criterio de evaluación ambiental el índice por masa de producto (con unidades de PEI/kg) que no depende de las variaciones en la capacidad de cada proceso estudiado.

5.3. Síntesis de Procesos basada en Optimización

La síntesis de procesos de producción de alcohol carburante bajo la estrategia basada en optimización se basó en la formulación de un problema de programación matemática y se aplicó a dos materias primas: caña de azúcar (material rico en azúcares) y bagazo de caña (material lignocelulósico). Al igual que con la estrategia basada en conocimiento heurístico, se adelantó la síntesis de procesos considerando criterios tecno-económicos y ambientales a fin de sintetizar esquemas tecnológicos de alto desempeño.

5.3.1. Límites del sistema estudiado

El objetivo de esta parte del trabajo es la realización preliminar de la síntesis de procesos basada en optimización y la demostración de que es posible aplicar este enfoque al diseño conceptual de la producción de alcohol carburante. Por ello y para disminuir la complejidad del sistema, sólo se tuvieron en cuenta las etapas de transformación biológica (fermentación o hidrólisis y fermentación dependiendo del tipo de materia prima), separación y deshidratación de etanol. Se asume que la materia prima ingresa al sistema en forma de jugo de caña con la sacarosa previamente hidrolizada para el primer tipo de materia prima, o en forma de biomasa pretratada con ácido diluido y destoxificada, para el caso del bagazo de caña. De esta manera y para el jugo de caña, la corriente de alimentación a la etapa de transformación biológica corresponde a una solución de azúcares fermentables con una concentración de 150 g/L; se asume que la fructosa se asimila de la misma manera que la glucosa por parte de las levaduras, por lo que, para efectos de modelamiento, se considera que esta corriente sólo contiene glucosa. Para el bagazo de caña, la corriente de alimentación a la etapa de transformación biológica corresponde a una suspensión con un contenido de celulosa de 100 g/L y de pentosas liberadas durante la etapa previa de pretratamiento (representadas por la xilosa) de 50 g/L. El fin de las etapas de separación y deshidratación es la obtención de alcohol etílico con una concentración igual o mayor a 99,5% en peso. Para este estudio, no se consideró la etapa de tratamiento de efluentes.

5.3.2. Formulación y Solución del Problema de Programación Matemática

El problema de síntesis de procesos se formuló a través de un problema del tipo MINLP para evaluar una superestructura y definir a partir de ella la configuración óptima de acuerdo a los criterios de evaluación planteados (indicadores tecno-económicos y ambientales). Para abordar el proceso de producción de etanol que tiene un alto grado de complejidad, se empleó el paquete de síntesis Jacaranda (University College London, Reino Unido) [11, 12]. La superestructura se definió con base en conocimiento heurístico; en forma específica para el caso de la biomasa lignocelulósica (bagazo), se hizo énfasis en los procesos integrados reacción-reacción y separación-separación. Jacaranda proporciona el acceso a diferentes procedimientos de optimización que incluyen los métodos de búsqueda directa [13], y métodos estocásticos como el recocido simulado [14, 15] y los algoritmos genéticos [16]. En el presente trabajo se empleó un algoritmo genético para la resolución del problema de MINLP planteado. Las etapas generales correspondientes a la estrategia aplicada de síntesis de procesos basada en optimización se sintetizan en la Figura 5.4.

La estrategia de síntesis basada en optimización requiere la implementación de los modelos matemáticos que describen los procesos involucrados en la superestructura definida. En este caso se empleó un nivel de detalle combinado para estos modelos. Para la descripción de los procesos biológicos (fermentaciones, hidrólisis enzimáticas) se emplearon los modelos cinéticos

mencionados en la sección 5.1.2 que son de tipo riguroso. Estos modelos, junto con el modelo de adsorción, se implementaron mediante el diseño de una interfaz entre Jacaranda y el *software* libre GNU Octave [17] que permite ejecutar un gran abanico de cálculos numéricos. Para la descripción de las unidades de destilación se emplearon métodos cortos o aproximados de tal forma que no se aumentara la complejidad del problema a resolver. Estos métodos, al igual que las expresiones para el cálculo de las propiedades físicas correspondientes (modelo NRTL para el cálculo de los coeficientes de actividad de los componentes, ecuación de Antoine para el cálculo de la presión de vapor de los componentes, correlaciones de calor específico y entalpías, etc.), se implementaron mediante la creación de clases específicas dentro del código fuente de Jacaranda, el cual está escrito en Java versión 6 (Sun Microsystems, Inc., EUA). Los datos iniciales y los valores de algunas de las propiedades físicas y constantes se introdujeron mediante archivos de entrada. Mediante estos mismos archivos de entrada se ingresó la información sobre las unidades de proceso necesarias para la definición de la superestructura.

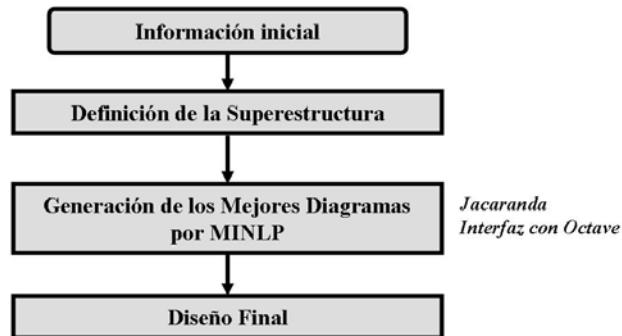


Figura 5.4. Etapas de la síntesis de procesos basada en optimización.

5.4. Evaluación Económica y Ambiental Combinada

A fin de obtener un criterio de evaluación para llevar a cabo la selección de la mejor configuración de acuerdo a la estrategia basada en conocimiento, o para obtener una expresión de la función objetivo en la estrategia basada en optimización, se combinó en un solo indicador el índice tecnico-económico (NPV) y el de desempeño ambiental (PEI). Esta combinación se realizó siguiendo el procedimiento expuesto por Chen *et al.* [18] donde los objetivos económicos y ambientales se agregan en una única función objetivo usando el enfoque denominado proceso jerárquico analítico (AHP, por sus siglas en inglés). El AHP es una variante de análisis multicriterio que emplea un número de comparaciones por pares entre criterios cuantitativos o cualitativos para evaluar la importancia relativa de cada criterio. Estas comparaciones se pueden ordenar en una manera jerárquica para formar conjuntos de atributos y cualidades (niveles) dentro de estos atributos [19].

La estructura jerárquica empleada en la presente tesis se muestra en la Figura 5.5. Los balances de materia y energía de las configuraciones de proceso aportaron los datos necesarios para las evaluaciones económica y ambiental tendientes al cálculo de los indicadores de desempeño (NPV y PEI). Los indicadores se normalizaron de tal manera que se pudieran comparar en la misma escala y no excedieran un valor de normalización dado. Estos indicadores normalizados correspondieron a los puntajes económico y ambiental con valores entre 0 y 1. El criterio combinado AHP de un diseño de proceso representa la suma de los productos del puntaje promedio del proceso para un atributo por la ponderación de ese atributo:

$$AHP = P_{ecn} \times w_{ecn} + P_{amb} \times w_{amb} \quad (5.1)$$

donde P_{ecn} es el puntaje económico normalizado calculado a partir del NPV del proceso, P_{amb} es el puntaje ambiental normalizado calculado a partir del PEI del proceso y w_{ecn} y w_{amb} son los factores de ponderación para los indicadores económico y ambiental respectivamente. Para la estrategia de síntesis de procesos basada en conocimiento se tomaron los siguientes valores de los factores de ponderación: 0,82 para el puntaje económico y 0,18 para el puntaje ambiental. Estos valores son sugeridos por Chen *et al.* [18] quienes los aplicaron a varios procesos químicos basados en una encuesta sobre la comparación de atributos económicos y ambientales para un proceso químico realizada a docentes y estudiantes de postgrado de la Michigan Technological University empleando el enfoque del proceso jerárquico analítico (AHP). Para la estrategia de síntesis basada en optimización se variaron los factores de ponderación entre 0 y 1 durante las diferentes corridas del algoritmo de optimización empleado.

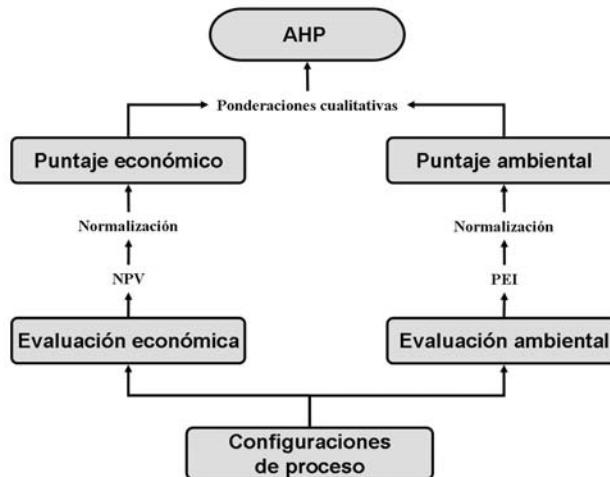


Figura 5.5. Estructura jerárquica analítica (AHP) empleada para el análisis multiobjetivo de las configuraciones de proceso. Adaptada de [18].

Se debe anotar que la normalización de los datos de NPV para obtener el puntaje económico P_{ecn} tuvo en cuenta todos los valores de NPV obtenidos durante el procedimiento de síntesis en todos los niveles. Este puntaje se calculó de acuerdo a la siguiente expresión:

$$P_{ecn} = \frac{NPV - NPV_{\min}}{NPV_{\max} - NPV_{\min}} \quad (5.2)$$

donde NPV_{\min} es el NPV de la configuración con el peor desempeño económico y NPV_{\max} es el NPV de la mejor configuración de acuerdo a este mismo criterio. Así, todos los valores del puntaje económico estuvieron entre 0 y 1, siendo los valores mayores de P_{ecn} los mejores. El puntaje ambiental se calculó de la misma manera.

5.5. Referencias

1. GAMS Development Corporation. (2007). *GAMS — A User's Guide*. Washington: GAMS Development Corporation. 154 p.
2. Pisarenko Y.A., Serafimov L.A., Cardona C.A., Efremov D.L., Shuvalov A.S. (2001). Reactive distillation design: Analysis of the process statics. *Reviews in Chemical Engineering*, 17(4): 253-325.
3. Serafimov L.A., Zharov V.T., Timofeev V.S. (1971). Rectification of multicomponent mixtures, I. Topological analysis of liquid-vapour phase equilibrium diagrams. *Acta chimica (Hungarian Academy of Sciences)*, 69(4): 383-396.
4. Serafimov L.A., Zharov V.T., Timofeev V.S., Balashov M.I. (1973). Rectification of multicomponent mixtures, II. Local and general characteristics of the trajectories of rectification processes at infinite reflux ratio. *Acta chimica (Hungarian Academy of Sciences)*, 75(2): 193-211.
5. Douglas J.M. (1988). *Conceptual Design of Chemical Processes*. New York: McGraw-Hill. 601 p.
6. Biegler L.T., Grossmann I.E., Westerberg A.W. (1997). *Systematic methods of chemical process design*. New Jersey, USA: Prentice Hall PTR. 796 p.
7. Seider W.D., Seader J.D., Lewin D.R. (1999). *Process Design Principles. Synthesis, Analysis and Evaluation*. New York: John Wiley & Sons. 824 p.
8. Edgar T.F., Himmelbleau D.M., Lasdon L.S. (2001). *Optimization of Chemical Processes*. New York: McGraw-Hill. 651 p.
9. Young D.G., Cabezas H. (1999). Designing sustainable process with simulation: the waste reduction (WAR) algorithm. *Computers and Chemical Engineering*, 23: 1477-1491.
10. Aspen Technology I. (2001). *Aspen Plus 11.1. User Guide*. Cambridge, MA, EUA: Aspen Technology, Inc. 928 p.
11. Fraga E.S., Steffens M.A., Bogle I.D.L., Hind A.K. (2000). *An object oriented framework for process synthesis and simulation*. En: Malone M.F., Trainham J.A., Carnahan B. (Eds.). *Foundations of Computer-Aided Process Design*. AIChE Symposium Series. Vol. 96, no. 323, pp 446-449.
12. Fraga E.S. (1998). The generation and use of partial solutions in process synthesis. *Transactions of the Institution of Chemical Engineers*, 76(A1): 45-54.
13. Kelley C.T. (1999). *Iterative Methods for Optimization*. Philadelphia, USA: SIAM. 180 p.
14. Kirkpatrick S., Gelatt C.D., Vechi M.P. (1983). Optimization by simulated annealing. *Science*, 220(4598): 671 - 680.
15. van Laarhoven P.J., Aarts E.H. (1987). *Simulated Annealing: Theory and Applications*. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers. 204 p.

16. Goldberg D.E. (1989). *Genetic Algorithms in Search, Optimization and Machine Learning*. Reading, MA, USA: Addison-Wesley. 432 p.
17. Eaton J.W. (2006). *Octave*. University of Wisconsin. Disponible en: <http://www.gnu.org/software/octave/>. [Visitada en mayo de 2006].
18. Chen H., Wen Y., Waters M.D., Shonnard D.R. (2002). Design guidance for chemical processes using environmental and economic assessments. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 41: 4503-4513.
19. Hussain S., Halpin L., McVittie A. (2006). The economic viability of Environmental Management Systems: an application of Analytical Hierarchy Process as a methodological tool to rank trade-offs. En: *The Corporate Responsibility Research Conference CRRC 2006*. Dublin, Ireland.

6. Análisis de Procesos

Para llevar a cabo la síntesis de procesos fue necesario realizar el estudio de cada una de las etapas involucradas en el proceso de conversión de los tres tipos de materias primas en etanol así como de las opciones tecnológicas más perspectivas para la realización de cada una de dichas etapas. Para ello se requirió seleccionar e implementar los modelos matemáticos que describen los procesos involucrados en la conversión de las materias primas en el producto de interés. De esta manera, como requisito en la síntesis de procesos, se necesitó aplicar algunas de las herramientas de una de las etapas subsiguientes del proceso de diseño, el análisis de procesos. Como se anotaba en el Capítulo 4, la frontera entre estas dos etapas es difusa, y frecuentemente tienen un carácter iterativo. Por ello, en el presente capítulo se abordó la selección y desarrollo de los modelos matemáticos que constituyeron los “bloques descriptivos” en la conformación de la superestructura (para la síntesis de procesos basada en optimización), o en los cuales se basaron los módulos de simulación durante la generación sistemática de alternativas (en el caso de la síntesis de procesos basada en conocimiento). Igualmente, se estructuraron y analizaron mediante modelamiento y simulación las configuraciones de los esquemas de separación y deshidratación de etanol. Estas configuraciones fueron necesarias para la estructuración de los casos base requeridos por el procedimiento de síntesis de procesos. Adicionalmente, se formularon y desarrollaron modelos específicos para la descripción de procesos integrados de gran potencial en los procedimientos de síntesis, como la fermentación extractiva, la SFS y la SCFS.

Tabla 6.1. Número de modelos matemáticos incluidos durante el análisis de procesos de producción de alcohol carburante.

<i>Etapas</i>	<i>Modelos revisados</i>	<i>Modelos adoptados</i>	<i>Modelos modificados/desarrollados</i>
Pretratamiento	11	3	-
Hidrólisis	16	3	-
Fermentación	35	13	4
Separación	26	7	2
Deshidratación	13	5	2
Tratamiento de efluentes	6	3	1
Cogeneración	2	1	1

La búsqueda y selección de modelos matemáticos apropiados se puede ilustrar mediante los datos de la Tabla 6.1 en donde se observa que se revisaron 109 modelos que describen diferentes opciones tecnológicas en cada una de las etapas del proceso de conversión de las materias primas en etanol de los cuales se seleccionaron 35 para su posterior inclusión en los procedimientos de síntesis. En particular, se complementaron, modificaron e inclusive desarrollaron modelos para la

descripción de algunas etapas específicas del proceso de conversión especialmente en el caso de procesos integrados como la fermentación extractiva.

A fin de abordar el análisis de procesos anterior al procedimiento de síntesis, se consultaron diferentes fuentes de información secundaria que incluyeron el estudio de 689 artículos relacionados con la conversión de las materias primas en etanol, 22 reportes de investigación y 18 documentos de literatura gris (trabajos de grado, tesis doctorales, memorias de investigación), entre otros. Igualmente se adelantó una búsqueda de patentes que arrojó un número de 57 patentes relacionadas directamente con la conversión de las materias primas estudiadas en alcohol carburante y que fueron consideradas durante los procedimientos de síntesis. Este volumen de información (incluyendo los modelos matemáticos correspondientes) se empleó para la estructuración de las diferentes configuraciones tecnológicas alternativas que fueron contempladas por los dos enfoques de síntesis de procesos empleados. En las secciones siguientes se relacionan algunos de los resultados más relevantes obtenidos durante el análisis de las etapas más importantes del proceso de producción de alcohol carburante a partir de las tres materias primas seleccionadas.

6.1. Fermentación Alcohólica a partir de Glucosa

En el proceso de producción de alcohol carburante a partir de caña de azúcar en una destilería autónoma, el jugo de caña de azúcar se clarifica con el fin de remover diferentes materiales que pueden influir negativamente sobre la fermentación subsiguiente. Además, el jugo de caña clarificado se somete a un acondicionamiento consistente en un tratamiento térmico que permite disminuir la carga de microorganismos contaminantes y ajustar el pH con el fin de favorecer la reacción de hidrólisis de la sacarosa en glucosa y fructosa, así como la fermentación. La fructosa es asimilada por las levaduras y, junto con la glucosa, es convertida en etanol. Por lo tanto, el modelamiento del cultivo de microorganismos productores de etanol se puede adelantar considerando en calidad de sustrato principal la glucosa. En el caso de la producción de etanol a partir de materiales amiláceos como la yuca, el azúcar fermentable predominante en el medio de cultivo es la glucosa debido a que este monosacárido es la unidad estructural del almidón. Por consiguiente, es razonable considerar los mismos modelos cinéticos del proceso de fermentación alcohólica para ambos tipos de materias primas. Con base en esta aproximación, se realizó una exhaustiva revisión de los modelos matemáticos basados en la conversión de la glucosa en etanol.

De todos los modelos cinéticos consultados, se escogió un grupo reducido de los mismos (ver Tabla 6.2) con el fin de evaluar su aplicabilidad a cultivos continuos. Con ayuda del paquete Matlab versión 6.5 (MathWorks, Inc., EUA) o de su equivalente en *software* libre GNU Octave versión 2.9.9, se obtuvieron los perfiles en el tiempo del proceso por lotes partiendo de una concentración inicial de glucosa de 150 g/L y de biomasa celular de 1 g/L. Se determinó igualmente

el tiempo durante el cual se consume completamente el sustrato, así como las concentraciones de células y de etanol. Los resultados obtenidos se presentan en la Tabla 6.2. En esta tabla no se incluyeron los modelos de consumo de sustrato y de producto por razones de espacio, pero ambas expresiones dependen a su vez de la velocidad de crecimiento celular o de la concentración de las células. Con esta información, y contrastándola con los datos experimentales reportados en la literatura y obtenidos de procesos industriales, se hizo la selección del modelo a emplear durante las siguientes etapas de la síntesis de procesos.

Tabla 6.2. Modelos cinéticos preseleccionados para la descripción del crecimiento celular en fermentaciones alcohólicas empleando medios ricos en glucosa.

No.	Modelo de crecimiento	t_f, h^a	$X, \text{g/L}$	$P, \text{g/L}$	Observaciones	Ref.
1.	$\mu = \mu_{\max} \frac{S}{K_S + S} e^{-k_1 P}$	11,04	16,64	52,51	<i>S. cerevisiae</i> , k_1 cambia para cultivos continuos	[1]
2.	$\mu = \mu_{\max} \frac{S}{K_S + S} (1 - K_{PX} P)$	23,31	5,13	66,81	<i>S. cerevisiae</i> inmoviliz. en alginato, $\geq 10\%$ azúcares	[2]
3.	$\mu = \mu_{\max} \frac{S}{K_S + S} \left[1 - \left(\frac{P}{P_m} \right)^\alpha \right]$	30,00	16,14	93,08	<i>S. cerevisiae</i> , algunas constantes tomadas de Birol <i>et al.</i> [2], $\geq 10\%$ azúcares	[3]
4.	$\mu = \mu_{\max} \frac{S}{K_S + S} \left[1 - \left(\frac{P}{P_m} \right) \right]$	13,68	10,00	56,26	<i>S. cerevisiae</i> , modelo tomado de Lee <i>et al.</i> [4]	[5]
5.	$\mu = \mu_{\max} \frac{S}{K_S + S} \left[1 - \left(\frac{P}{P_m} \right)^n \right]$	6,98	2,27	73,20	<i>Z. mobilis</i> , modelo tomado de Garro <i>et al.</i> [6]	[7]
6.	$\mu = \frac{\mu_{\max} \left[1 - \left(\frac{P}{P_{ma}} \right)^a \right] \left[1 - \left(\frac{P - P_{0b}}{P_{mb} - P_{0b}} \right)^b \right] S}{K_m + S + \frac{S(S - S_i)}{K_i - S_i}}$	6,50	3,90	72,76	<i>Z. mobilis</i> , modificación al modelo de Veeramallu y Agrawal [8]	[7]

^a Proceso por lotes para un tiempo de fermentación (t_f) correspondiente al consumo total de glucosa ($S = 0$)
Variables de los modelos: X – concentración de biomasa celular, P – concentración de etanol, μ – velocidad específica de crecimiento celular

Todos los modelos preseleccionados tienen en cuenta la limitación por sustrato, la cual se representa en la mayoría de los casos mediante dependencias del tipo de la ecuación de Monod [9]. Asimismo todos los modelos incluyen expresiones que describen la inhibición del crecimiento celular por el etanol producido. En todos los modelos de fermentación analizados no se tuvo en cuenta el efecto potencial que podría tener sobre el cultivo de microorganismos de proceso la eventual contaminación por bacterias durante la operación de los biorreactores. Para el caso de la levadura *S. cerevisiae*, el modelo reportado por Luong [3] (modelo no. 3 de la Tabla 6.2) arroja resultados consistentes con los datos experimentales pero para rangos muy específicos de las variables iniciales. Adicionalmente este autor no reportó todos los valores de las constantes por lo

que se usaron valores reportados por otros autores para modelos similares. Considerando lo anterior, se escogió el modelo no. 4 propuesto por Lee *et al.* [4] para la descripción de la fermentación alcohólica con levaduras a partir de glucosa. En particular, este modelo ha sido empleado también para la descripción de procesos continuos conforme se reporta por Tsuji *et al.* [5], por lo que es el más adecuado para el subsiguiente proceso de diseño conceptual del proceso empleando caña o almidón hidrolizado como materias primas. Este modelo contempla un valor de 90 g/L para la concentración máxima de etanol que se puede alcanzar debido al efecto inhibitorio que ejerce este producto sobre la velocidad de crecimiento celular (P_m). En el caso de la bacteria *Z. mobilis* se seleccionó el modelo no. 6 propuesto por Garro *et al.* [6] ya que el modelo estructurado reportado por da Silva *et al.* [7] arroja resultados muy similares pero con una complejidad mayor en las expresiones cinéticas.

Tabla 6.3. Valores de los parámetros cinéticos en los modelos de fermentación seleccionados para dos microorganismos.

Parámetro	Valor	Unidades	Microorganismo	Parámetro	Valor	Unidades	Microorganismo
μ_{max}	0,24	h^{-1}	<i>S. cerevisiae</i>	μ_{max}	0,50	h^{-1}	<i>Z. mobilis</i>
K_S	1,60	g/L	<i>S. cerevisiae</i>	K_S	4,64	g/L	<i>Z. mobilis</i>
K_i	2.000	g/L	<i>S. cerevisiae</i>	P_m	150	g/L	<i>Z. mobilis</i>
X_m	100,00	g/L	<i>S. cerevisiae</i>	n	3,00	-	<i>Z. mobilis</i>
$Y_{X/S}$	0,06	g/g	<i>S. cerevisiae</i>	$Y_{X/S}$	0,0265	g/L	<i>Z. mobilis</i>
Y_P	0,16	g/g	<i>S. cerevisiae</i>	m	1,4	h^{-1}	<i>Z. mobilis</i>
P_m	90,00	g/L	<i>S. cerevisiae</i>	α	17,38	g/g	<i>Z. mobilis</i>
P_m	90,00	g/L	<i>Z. mobilis</i>	β	0,69	$g \cdot g^{-1} \cdot h^{-1}$	<i>Z. mobilis</i>

Fuente: [4-7].

La recirculación de la biomasa celular es una práctica utilizada para aumentar la concentración de las células con el fin de disminuir el tiempo de cultivo en una fermentación por lotes, o el tiempo de residencia en una fermentación continua. Considerando que este tipo de configuración se analizará durante la síntesis de procesos, es necesario incluir en los modelos matemáticos expresiones que tengan en cuenta dicha recirculación a fin de no permitir un crecimiento artificioso en la concentración de microorganismos dentro del reactor. Adicionalmente, los microorganismos se someten a estrés cuando la concentración celular aumenta significativamente, particularmente cuando la concentración sobrepasa los 100 g/L en el caso de las levaduras. Otro aspecto a tener en cuenta es la inhibición por sustrato que limita la utilización de medios de cultivo muy concentrados debido a factores como la represión catabólica y la presión osmótica que ejercen una influencia negativa sobre la velocidad de crecimiento celular. Consiguientemente, se decidió utilizar el siguiente modelo para la velocidad de crecimiento celular (r_X), el cual se ha aplicado a cultivos continuos [5]:

$$r_X = \mu_{\max} \frac{S}{K_S + S} \left(\frac{K_i}{K_i + S} \right) \left(1 - \frac{P}{P_m} \right) \left(1 - \frac{X}{X_m} \right) X \quad (6.1)$$

donde S , X y P son las concentraciones (en g/L) de sustrato (glucosa), biomasa celular (*S. cerevisiae*) y producto (etanol) respectivamente, μ_{\max} es la velocidad específica máxima de crecimiento celular (en h⁻¹), K_S y K_i son las constantes de semisaturación y de inhibición por sustrato, P_m es la concentración máxima del producto y X_m es la concentración máxima de biomasa celular en el medio.

Por su parte, los modelos que describen las velocidades de consumo de sustrato y de formación de producto se representan por las siguientes ecuaciones:

$$r_S = - \left(\frac{1}{Y_{X/S}} \right) r_X \quad (6.2)$$

$$r_P = \left(\frac{1}{Y_P} \right) r_X \quad (6.3)$$

donde $Y_{X/S}$ es el rendimiento de células a partir de sustrato (en g cél./g sustrato) y $Y_P = Y_{X/S} / Y_{P/S}$ (en g cél./g EtOH); $Y_{P/S}$ es el rendimiento de producto a partir de sustrato (en g EtOH/g sustrato).

Las velocidades de consumo de sustrato y de formación de producto para la bacteria *Z. mobilis* se seleccionaron de acuerdo al modelo no. 5 (Tabla 6.2), el cual se modificó ligeramente a fin de considerar la recirculación de la biomasa celular:

$$r_X = \mu_{\max} \frac{S}{K_S + S} \left(1 - \frac{P}{P_m} \right)^n \left(1 - \frac{X}{X_m} \right) X \quad (6.4)$$

$$r_S = - \left(\frac{1}{Y_{X/S}} \right) r_X - mX \quad (6.5)$$

$$r_S = \alpha r_X + \beta X \quad (6.6)$$

Cuando se estudió la fermentación a partir de jugo de caña se tuvo en cuenta la presencia tanto de glucosa como de fructosa. Por ello, la descripción cinética tuvo en cuenta también el consumo de fructosa y su conversión en biomasa celular y etanol. De hecho se implementó un modelo de co-fermentación de ambos azúcares el cual fue implementado, en particular, en Aspen

Plus. Para los dos microorganismos analizados se consideró que la velocidad de crecimiento celular es igual a la suma de las velocidades de crecimiento a partir de ambos sustratos. Para la fructosa en el caso de la levadura *S. cerevisiae*, se utilizaron los mismos parámetros cinéticos de la fermentación con glucosa aunque se modificó ligeramente la expresión de la velocidad de biosíntesis de etanol de tal manera que la velocidad de crecimiento celular (ver ecuación (6.3)) se calculó como la suma ponderada de la velocidad de crecimiento a partir de glucosa multiplicada por un factor de 1,0 más la velocidad de crecimiento celular a partir de fructosa multiplicada por un factor de 0,67. De esta manera se tuvo en cuenta la menor velocidad de conversión de fructosa en etanol.

6.2. Co-fermentación de Hexosas y Pentosas

Durante el pretratamiento de la biomasa lignocelulósica con ácido diluido, en este caso, bagazo de caña, la hemicelulosa se hidroliza en mayor grado liberándose pentosas y hexosas, las cuales quedan contenidas en la fracción líquida. Las pentosas están representadas mayoritariamente por la xilosa, mientras que las hexosas, que se liberan en menor cantidad, están representadas por azúcares como la manosa y la galactosa. La fracción sólida procedente del pretratamiento contiene mayoritariamente celulosa y lignina. La celulosa se somete a hidrólisis enzimáticamente con celulasas obteniéndose glucosa. De esta manera, si la fracción líquida que contiene el hidrolizado de hemicelulosa se unifica con el hidrolizado de celulosa, se obtiene una corriente líquida rica en glucosa, xilosa y otros azúcares. Algunos microorganismos productores de etanol tienen la habilidad de asimilar la glucosa y la xilosa (ver sección 2.2.1), pero su velocidad de crecimiento y sus rendimiento de etanol son muy bajos. Por ello se han desarrollado cepas recombinantes que utilizan estos dos azúcares en forma rápida y efectiva. El microorganismo que se ha modificado con mayor éxito es la bacteria *Z. mobilis*, por lo que se han realizado estudios tendientes a modelar el proceso de co-fermentación de glucosa y xilosa. Leksawasdi *et al.* [10] desarrollaron un detallado modelo matemático para describir la co-fermentación de mezclas de glucosa y xilosa por la cepa recombinante *Z. mobilis* ZM4(pZB5), a la cual se le han introducido los genes que codifican las enzimas xilosa isomerasa, xilulokinasa, transacetolasa y transaldolasa procedentes de la bacteria *E. coli*. Estos genes le confieren a la cepa hospedera de *Z. mobilis* la propiedad de asimilar la xilosa y fermentarla hasta etanol. De esta manera, este microorganismo ha mostrado concentraciones de etanol y productividades relativamente altas demostrando al mismo tiempo altos rendimientos en medios basados en glucosa y xilosa.

La descripción cinética desarrollada por Leksawasdi *et al.* [10] con base en datos experimentales consiste en un modelo de dos sustratos (glucosa y xilosa) que tiene en cuenta la limitación por cada uno de los dos azúcares, la inhibición por ambos sustratos y la inhibición por producto (etanol). El modelo correspondiente se relaciona en el Anexo V. El modelo describe tanto

el consumo de los dos azúcares, como la formación de biomasa celular y la biosíntesis del etanol. En vista de que este modelo contempla los principales aspectos de los fenómenos biológicos que tienen lugar durante la co-fermentación y que su formulación matemática es de mediana complejidad, se decidió emplear este modelo para el estudio de todos los procesos que involucren la co-fermentación de los hidrolizados de biomasa, incluyendo la sacarificación y co-fermentación simultáneas. La mayoría de los modelos encontrados en la literatura (como por ejemplo los reportados en [6, 7]) no consideran la asimilación de la xilosa por *Z. mobilis*, ni mucho menos la co-fermentación en el caso de cepas genéticamente modificadas; estas últimas se han definido como las más perspectivas para los procesos de conversión de biomasa en etanol.

6.3. Hidrólisis de Celulosa

El proceso de hidrólisis de la celulosa es bastante complejo, pero a la vez es crucial para el proceso global de conversión de la biomasa lignocelulósica en etanol. Se ha publicado una vasta cantidad de trabajos relacionados con la degradación de este polisacárido, lo mismo que con el modelamiento de la cinética de su hidrólisis enzimática (ver por ejemplo las revisiones de Lynd *et al.* [11] y Zhang y Lynd [12] sobre este tema). La descripción de la hidrólisis de la celulosa se dificulta por la influencia de varios factores como la adsorción de las enzimas a las partículas sólidas del sustrato, la presencia de interacciones entre la lignina y las enzimas que no conllevan a la formación de azúcares, la disminución de la velocidad de hidrólisis conforme va aumentando la conversión del sustrato, la dosificación de las enzimas, la acción sinergística de las endoglucanasas y las celobiohidrolasas, la necesidad de suplementar las celulasas con β -glucosidasa a fin de disminuir la inhibición de las celulasas por la celobiosa formada, la inhibición de la β -glucosidasa con la glucosa que se forma, la carga de sólidos al reactor, entre otros factores [12-17]. De los modelos revisados, la descripción desarrollada por South *et al.* [18] considera la gran mayoría de los factores mencionados, siendo además deducida a partir de datos experimentales para procesos por lotes y continuos obtenidos por estos mismos autores [19]. Adicionalmente, esta descripción matemática consideró un modelo de población para el tiempo de residencia de las partículas sólidas que entran al reactor continuo. Considerando lo anterior, se decidió utilizar una versión simplificada del modelo de South *et al.* [18] con respecto al componente poblacional y de adsorción del modelo, pero rigurosa con respecto al componente cinético del mismo a fin de no agregar una mayor complejidad a los cálculos a realizar durante el procedimiento de síntesis de procesos, en particular, para el caso de la estrategia basada en optimización. La simplificación consistió en la no consideración de la función de distribución del tiempo de residencia de las partículas sólidas en el reactor, lo mismo que las expresiones correspondientes al equilibrio de adsorción. El modelo en su forma simplificada se ilustra en la Figura 6.1 y se relaciona también en el Anexo V.

6.4. SFS y SCFS de Celulosa

La presente tesis tiene como objetivo principal sintetizar esquemas tecnológicos que involucren la integración de procesos. Uno de los métodos de integración corresponde a la integración reacción-reacción que en el caso de la conversión de biomasa en etanol se puede realizar mediante la sacarificación y fermentación simultáneas (SSF). La SFS de la celulosa analizada en esta tesis se basó en el desarrollo matemático propuesto por South *et al.* [18] que se basa en el modelo de la hidrólisis mencionada en la sección anterior. En la Figura 6.1 se ilustra el esquema seleccionado para la descripción del proceso de SFS de la celulosa, así como las principales expresiones cinéticas utilizadas. En el Anexo V se pueden encontrar los valores de los parámetros cinéticos del modelo.

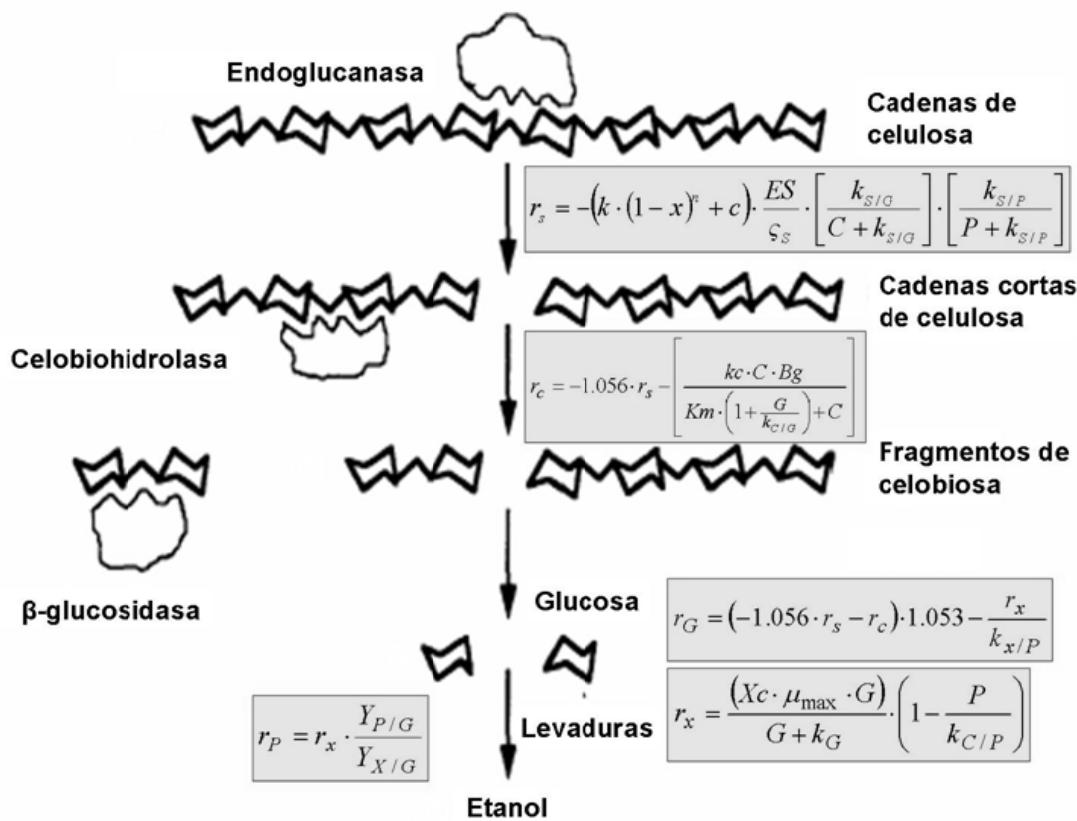


Figura 6.1. Esquema seleccionado para la descripción del proceso de sacarificación y fermentación simultáneas de la celulosa. Las expresiones cinéticas corresponden al modelo de South *et al.* [18]. Variables del modelo: S – celulosa, C – celobiosa, G – glucosa, X – células, P – etanol.

Para la síntesis de procesos con un mayor grado de interacción, se exploró la sacarificación y co-fermentación simultáneas de una corriente que contienen celulosa y xilosa. Para ello se acopló el modelo modificado de SFS de South *et al.* [18] con el modelo de co-fermentación de Leksawasdi *et al.* [10] para el régimen continuo.

6.5. Co-Fermentación Extractiva

Uno de los métodos de integración más efectivos es la integración reacción-separación. En el caso de la producción de etanol, la realización de este tipo de integración permite la remoción del etanol del caldo de cultivo tan pronto como se forma, disminuyendo de esta forma la inhibición natural que causa el etanol sobre la velocidad de crecimiento de los microorganismos y sobre la misma velocidad de formación de producto. Por esta razón, se planteó el estudio de la fermentación extractiva como opción de integración (ver sección 3.6). Para ello se desarrolló un modelo matemático riguroso para el análisis de este proceso.

En calidad de solvente en el proceso de fermentación extractiva se estudió el *n*-dodecanol debido a su baja toxicidad para los microorganismos que producen etanol y a su selectividad por este producto [20]. El proceso se ilustra en la Figura 6.2. El solvente entra en contacto con el medio de cultivo permitiendo que el etanol migre de la fase acuosa a la fase orgánica. Una corriente de medio líquido se extrae continuamente del biorreactor y se envía a un decantador donde se separan las dos fases líquidas. La fase acuosa se retira del decantador y se envía a la etapa de destilación, mientras la fase del solvente se envía a una etapa de destilación a fin de recuperar el solvente y obtener una corriente concentrada de etanol. El solvente recuperado se recircula al biorreactor.

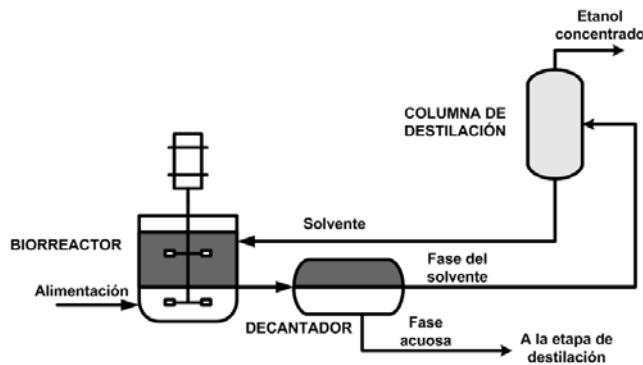


Figura 6.2. Diagrama simplificado del proceso de fermentación con remoción de etanol mediante extracción líquida.

Se ha reportado un modelo que describe la fermentación extractiva para la producción en régimen continuo de etanol [21]. En este modelo, se consideró una relación simple entre el

contenido de alcohol en la fase acuosa y el contenido de etanol en la fase del solvente y se empleó una descripción cinética del crecimiento celular que no consideró el efecto de inhibición ejercido por altas concentraciones de sustrato. Por consiguiente se planteó un modelo matemático que describiera en forma rigurosa tanto los fenómenos cinéticos como los del equilibrio líquido-líquido. El modelo tuvo en cuenta una corriente de alimentación que contiene los componentes nutritivos y que se adiciona una biorreactor del tipo CSTR donde también ingresa continuamente una corriente de solvente. Los azúcares son generados durante el pretratamiento de la biomasa lignocelulósica, por lo que contiene tanto hexosas (representadas por la glucosa) como pentosas (representadas por la xilosa). Para desarrollo el modelo riguroso, se acopló la cinética de la fermentación con el modelo de extracción líquida. El enfoque teórico empleado para el estudio del equilibrio líquido en el sistema tuvo como base los resultados preliminares de otra tesis doctoral desarrollada en forma paralela a esta tesis dentro de nuestro grupo de investigación. Así, el equilibrio líquido-líquido se describió mediante un algoritmo que calculó los coeficientes de actividad de los componentes en cada fase. Con este fin se emplearon los modelos NRTL, UNIFAC y UNIQUAC. Este algoritmo se integró dentro de un *software* desarrollado con anterioridad para la descripción de los procesos de extracción reactiva en el marco de la tesis doctoral mencionada anteriormente. El *software* fue desarrollado en el paquete de programación Delphi versión 7.0 (Borland Software Corporation, EUA) y recibió el nombre de ModELL-R. En forma conjunta entre los dos tesistas (incluyendo al autor del presente trabajo), se adaptó el programa ModELL-R para el cálculo y acople de los fenómenos cinéticos y de equilibrio en el caso de la fermentación alcohólica. El *software* integró dos algoritmos de convergencia (los métodos de Newton-Raphson y el de falsa posición) para calcular la fracción líquida de cada fase. El modelo cinético de la co-fermentación fue tomado de Leksawasdi *et al.* [10] (ver Sección 6.2).

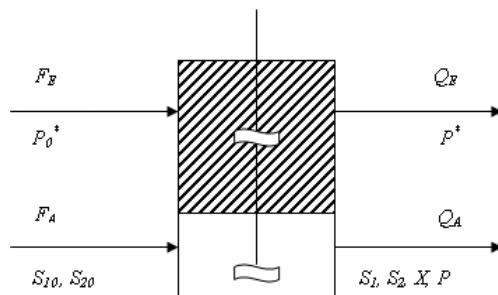


Figura 6.3. Representación esquemática de la co-fermentación extractiva continua para la producción de etanol. La unidad de decantación no se muestra.

Se tuvieron en cuenta las siguientes suposiciones durante el planteamiento del modelo: a) el consumo del sustrato, la formación de biomasa y la biosíntesis del producto se llevan a cabo sólo en la fase acuosa por lo que no ocurren reacciones en la fase del solvente (orgánica); b) el etanol es el principal componente que migra a la fase del solvente, pequeñas cantidades de agua pueden

migrar a la fase orgánica en dependencia del solvente; c) no tiene lugar la migración de los sustratos o la biomasa a la fase del solvente; d) el solvente es biocompatible con los microorganismos y no tiene efecto sobre el proceso de fermentación; e) la agitación del biorreactor asegura un mezclado total entre las fases líquidas y no produce daño a las células microbianas. En la Figura 6.3 se representa esquemáticamente el proceso de co-fermentación extractiva. El caudal entrante de medio acuoso (F_A) es mayor que la corriente de salida del efluente acuoso (Q_A) debido a la migración del etanol a la fase del solvente. De manera similar, la corriente de salida de la fase orgánica (Q_E) es mayor que la corriente de alimentación de solvente (F_E). Los balances de masa que representan este proceso se relacionan a continuación:

$$-Q_A X + V_A r_X = 0 \quad (6.7)$$

$$F_A S_{10} - Q_A S_1 - V_A r_{S1} = 0 \quad (6.8)$$

$$F_A S_{20} - Q_A S_2 - V_A r_{S2} = 0 \quad (6.9)$$

$$F_E P_0^* - Q_A P - Q_E P^* + V_A r_P = 0 \quad (6.10)$$

$$F_A \rho_{A0} + F_E \rho_{E0} - Q_A \rho_A - Q_E \rho_E = 0 \quad (6.11)$$

$$P^* = k_{EtOH} P \quad (6.12)$$

donde r_X es la velocidad de crecimiento celular (en $\text{g.L}^{-1}.\text{h}^{-1}$), r_{S1} y r_{S2} son las velocidades de consumo de glucosa y xilosa, respectivamente (en $\text{g.L}^{-1}.\text{h}^{-1}$), y r_P es la velocidad de formación de etanol (en $\text{g.L}^{-1}.\text{h}^{-1}$); X , S_1 , S_2 y P son las concentraciones de células, glucosa, xilosa y etanol en el efluente acuoso del biorreactor (en g/L), y X_0 , S_{10} , S_{20} y P_0 son las concentraciones correspondientes en la corriente acuosa de alimentación (en g/L); P^* y P_0^* son las concentraciones de etanol en las corrientes de efluente orgánico y de alimentación de solvente, respectivamente (g/L). El balance se puede aplicar para el caso cuando el solvente contiene pequeñas cantidades de etanol como resultado de una regeneración incompleta del agente extractivo. Este sistema de ecuaciones es no lineal por las ecuaciones que describen la cinética del proceso y se resuelve mediante un algoritmo multivariado de Newton-Raphson. Para ello, se asume una relación constante del volumen de la fase acuosa con respecto a la fase del solvente. Además se escoge como variable de diseño la relación entre los caudales de las corrientes de alimentación de solvente y medio de cultivo ($R = F_E/F_A$). La concentración de etanol en la fase de solvente (P^*) que está en equilibrio con la concentración de etanol en la fase acuosa se determina usando el coeficiente de distribución k_{EtOH} conforme se observa en la ecuación (6.12). Dicho coeficiente se calcula mediante el algoritmo de equilibrio líquido-líquido.

La determinación de todas las variables involucradas en el modelamiento de la co-fermentación extractiva se realizó mediante el algoritmo mostrado en la Figura 6.4 desarrollado en conjunto con la otra tesis doctoral. Para una tasa de dilución especificada de la corriente de la fase acuosa de entrada ($D_{Ai} = F_A/V_A$) y para una relación definida de la relación de los dos caudales de entrada (R), el programa requirió las concentraciones de las células, los sustratos y el etanol en las corrientes de entrada. La concentración de etanol en la fase del solvente se asumió igual a cero para la primera aproximación del algoritmo multivariado de Newton-Raphson empleado para resolver los balances de materia. La concentración de etanol en la fase acuosa (P) obtenida de los balances de masas se tomó como el valor inicial que emplea el modelo usado para el cálculo de los coeficientes de actividad de los principales componentes (etanol, agua, solvente). Una vez determinados los nuevos valores de P y P^* correspondientes a las condiciones de equilibrio entre ambas fases, se ejecutaron de nuevo los balances de materia usando los valores calculados de P^* y Q_E . Se realizaron las iteraciones necesarias hasta que el valor de P calculado por las ecuaciones de balance fuera cercano al valor de P calculado mediante el modelo de equilibrio líquido-líquido con una tolerancia dada.

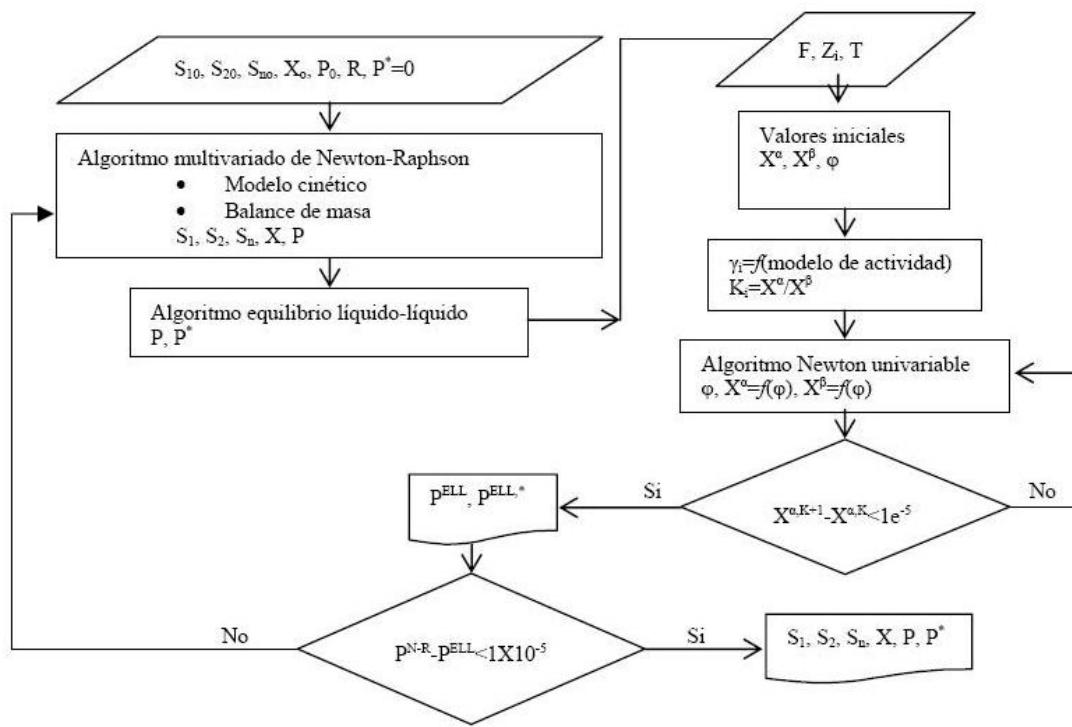


Figura 6.4. Algoritmo de solución para el cálculo del proceso de (co-)fermentación extractiva.

Las ecuaciones para calcular el coeficiente de actividad de los componentes de las dos fases líquidas basadas en el modelo UNIFAC demostraron ser las más apropiadas para la descripción del equilibrio líquido-líquido que tiene lugar durante el proceso de co-fermentación

extractiva empleando *n*-dodecanol (ver Figura 6.6b). De hecho, las curvas binodales obtenidas empleando el *software* ModELL-R tuvieron una concordancia excelente con los resultados experimentales obtenidos por Kirbaşlar *et al.* [22] presentados en la Figura 6.5.

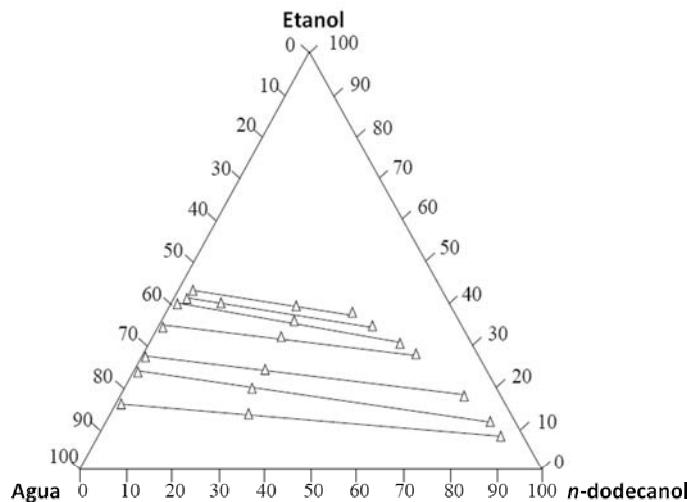


Figura 6.5. Datos experimentales del equilibrio líquido-líquido para el sistema agua-etanol-*n*-dodecanol a 30°C y 1 atm obtenidos por Kirbaşlar *et al.* [22]. Las composiciones están representadas en porcentaje en peso.

Los resultados para los otros modelos que se emplearon en el algoritmo desarrollado no mostraron una aproximación satisfactoria cuando se compararon con los datos experimentales de la mezcla agua-etanol-*n*-dodecanol. En particular, el modelo NRTL presentó los resultados más distantes respecto a los datos experimentales conforme se puede observar en la Figura 6.6a. Por su parte, el modelo UNIQUAC presentó una aproximación cercana a los puntos experimentales (ver Figura 6.6c) en la rama izquierda de la curva binodal, no así en la rama derecha, lo cual contrasta con la aproximación proporcionada por el modelo UNIFAC respecto a la curva binodal experimental. Cabe anotar que los resultados numéricos de este último modelo muestran una muy buena aproximación en el rango de datos presentado en el trabajo de Kirbaşlar *et al.* [22].

Basados en el modelo de Leksawasdi *et al.* [10], se realizó la simulación de la co-fermentación extractiva a partir de un hidrolizado de biomasa lignocelulósica para una concentración de glucosa de 100 g/L y de xilosa de 50 g/L en la corriente acuosa de alimentación utilizando el algoritmo de la Figura 6.4 implementado en el *software* ModELL-R. Estas concentraciones corresponden a las de los hidrolizados lignocelulósicos. En la Figura 6.7 se muestra el comportamiento de este proceso para una relación de caudales de alimentación *R* de 2, en función de la tasa de dilución de entrada para la fase acuosa (D_{Ai}). El lavado de las células ocurre a tasas de dilución cercanas a 0,33 h⁻¹. Estos resultados se obtuvieron para una relación del volumen de la fase

del solvente con respecto al volumen de la fase acuosa (V_E/V_A) de 2. Las productividades más altas se encontraron en el rango de 0,25-0,30 h⁻¹. A fin de encontrar el mejor valor de operación para D_{Ai} bajo estas condiciones, se empleó el software GAMS para maximizar la productividad total de etanol. Para ello, se utilizó una relación simple para el coeficiente de distribución de la ecuación (6.12) en la que se tomó un valor promedio de los resultados calculados a partir del equilibrio líquido-líquido a diferentes tasas de dilución. El valor óptimo de D_{Ai} obtenido fue 0,265 h⁻¹.

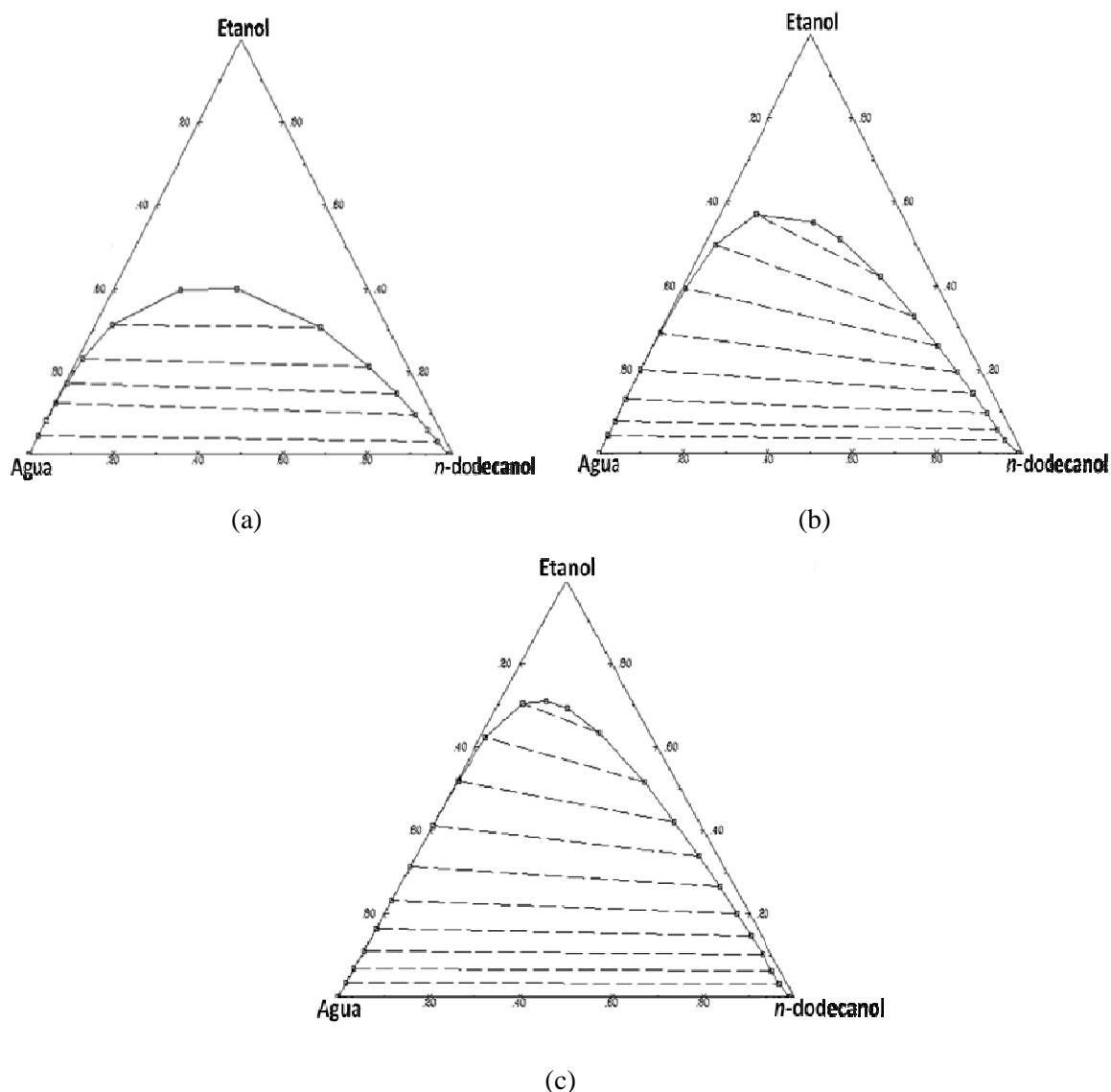


Figura 6.6. Equilibrio líquido-líquido para el sistema agua-etanol-*n*-dodecanol a 30°C y 1 atm calculado a partir de diferentes modelos de actividad mediante el software ModELL-R. (a) NRTL; (b) UNIFAC; (c) UNIQUAC.

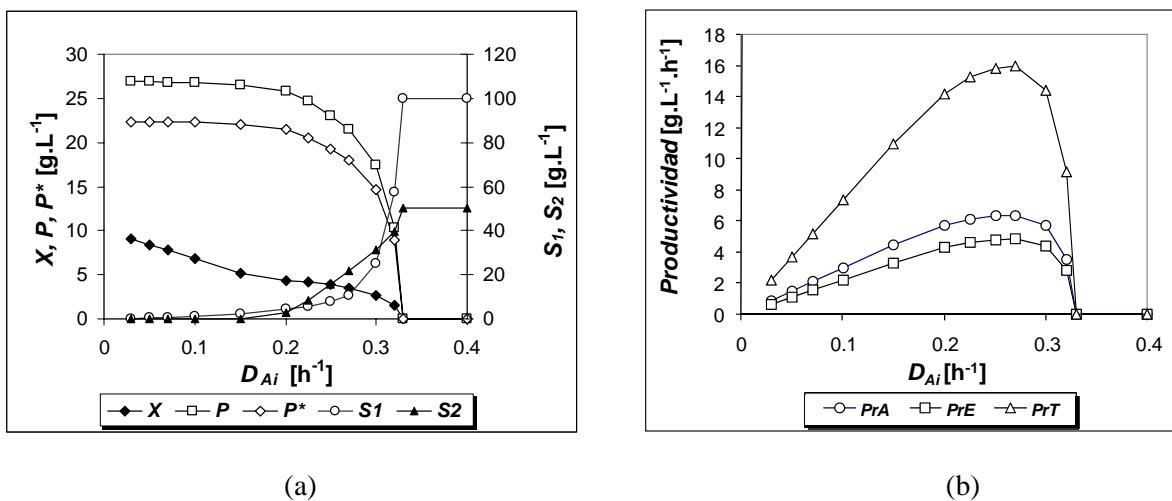


Figura 6.7. Co-fermentación extractiva continua empleando *n*-dodecanol como agente extractivo. Efecto de la tasa de dilución de la corriente acuosa de entrada (D_{Ai}) en la: (a) concentración de glucosa (S_1) y xilosa (S_2), células (X), etanol en la fase acuosa (P) y etanol en la fase del solvente (P^*); (b) productividad total de etanol (PrT), productividad para el etanol recuperado de la fase acuosa (PrA) y productividad para el etanol recuperado de la fase del solvente (PrE). Concentración de azúcares en la corriente acuosa de alimentación: glucosa, 100 g/L, xilosa, 50 g/L.

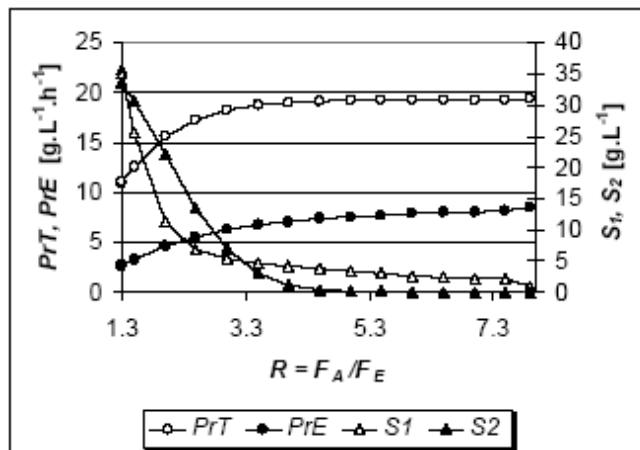


Figura 6.8. Efecto de la relación de los caudales de alimentación de solvente y de medio de cultivo (R) sobre el desempeño de la co-fermentación extractiva continua a una tasa de dilución de entrada de la fase acuosa de 0,265 h^{-1} . S_1 – glucosa, S_2 – xilosa, PrT – productividad total de etanol, PrE – productividad del etanol recuperado de la fase del solvente. Concentración de azúcares en la corriente acuosa de alimentación: glucosa, 100 g/L, xilosa, 50 g/L.

El software desarrollado se utilizó para la simulación del proceso variando la relación R para una tasa de dilución de 0,265 h^{-1} (ver Figura 6.8). Los resultados con las más altas

productividades se obtuvieron para valores mayores a 4 los cuales corresponden a una cantidad mayor de azúcares consumidos. Por encima de este valor de R , las productividades se aproximan a un valor constante. Para valores de R mayores a 8, el modelo riguroso predice la formación de una mezcla homogénea donde no ocurre la extracción líquida-líquida. Cuando se modificaron simultáneamente R y D_{Ai} para concentraciones de glucosa y xilosa en la corriente de alimentación del medio de cultivo de 100 y 50 g/L, respectivamente, se obtuvieron las mayores productividades para condiciones de operación cercanas al lavado de las células y a valores de R en el rango de 1,29 a 7,9.

Tabla 6.4. Influencia de la concentración de azúcares en la corriente acuosa de alimentación de medio de cultivo sobre el desempeño de la co-fermentación alcohólica extractiva empleando *n*-dodecanol como solvente.

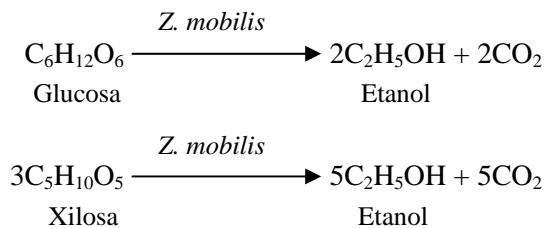
R	D_{Ai} [h ⁻¹]	S_{10} [g/L]	S_{20} [g/L]	PrT [g.L ⁻¹ .h ⁻¹]	PrE [g.L ⁻¹ .h ⁻¹]	P [g/L]	P^* [g/L]	S_1 [g/L]	S_2 [g/L]
1,3	0,20	100	50	12,1286	2,9348	29,7394	22,5751	9,6586	18,703
2,0	0,20	100	50	14,0426	4,1551	26,5621	20,7753	4,9307	3,8317
4,0	0,05	100	50	3,6905	1,3763	16,5795	13,7629	0,2471	0,0030
1,3	0,20	200	100	9,556	2,5612	20,9122	19,7018	135,0186	80,7037
2,0	0,10	200	100	13,4785	4,1509	44,8169	41,5091	8,4378	29,6123
2,0	0,20	200	100	16,8188	5,3076	27,8582	26,5378	76,8566	70,0247
4,0	0,05	200	100	7,4736	2,855	28,1557	28,55	0,3219	0,00390
1,3	0,20	330	165	1,7259	0,5472	3,0109	4,209	329,1013	165,1831
2,0	0,20	330	165	3,8641	1,3914	4,9906	6,9571	321,292	162,2148
1,3	0,10	400	200	11,4263	3,5926	34,7476	55,2708	278,5191	150,4298
2,0	0,05	400	200	12,4017	4,2211	52,1703	84,4212	23,5473	140,0102
2,0	0,10	400	200	20,4727	7,1159	43,2003	71,1594	123,5643	140,0758
3,0	0,10	400	200	30,2742	11,4088	41,6662	76,0585	1,5474	0,02380

Observaciones: S_{10} y S_{20} corresponden a las concentraciones de glucosa y xilosa en la corriente de alimentación, respectivamente. La nomenclatura de las demás variables se relaciona en el epígrafe de la Figura 6.7.

Si la concentración de ambos sustratos en la corriente entrante de medio de cultivo se varía, la descripción del proceso se hace más compleja. Físicamente, este incremento del sustrato se puede conseguir por evaporación del hidrolizado inicial obtenido del pretratamiento de la biomasa lignocelulósica. Por esta razón, la proporción de glucosa y xilosa en la corriente de entrada se debe mantener constante e igual a 2:1. La simulación del proceso empleando caldos de cultivo más concentrados se ilustra en la Tabla 6.4. Los valores mayores de las productividades correspondieron a una concentración de azúcares totales de 600 g/L. La simulación se llevó a cabo hasta concentraciones de azúcares iguales o menores a 600 g/L para evitar problemas relacionados con la solubilidad de estos azúcares en el agua y con la baja disponibilidad de agua libre por parte de los microorganismos productores de etanol. Al observar los resultados de la tabla para diferentes valores de concentraciones de azúcares en la corriente de alimentación, se evidencia que el efecto

extractivo del solvente permite una migración efectiva del etanol hacia la fase orgánica disminuyendo la concentración del mismo en la fase acuosa. De esta manera, la concentración de etanol nunca alcanza valores mayores a 90 g/L por encima del cual se manifiesta en forma significativa el efecto inhibitorio del etanol sobre la velocidad de crecimiento celular. Este hecho permite acelerar la velocidad de crecimiento y, por lo tanto, reducir el tiempo de residencia del proceso con las consiguientes reducciones en los costos de capital. En la tabla también se ilustra la dependencia de la concentración de azúcares a la salida del reactor en función de las condiciones de operación del proceso. En particular, un aumento de la relación R posibilita un consumo casi total de los azúcares aún en el caso de concentraciones muy altas de glucosa y xilosa en la corriente de alimentación.

A fin de desarrollar un método corto o aproximado para describir el proceso de fermentación extractiva, se aplicaron los principios de la termodinámica topológica [23] a las condiciones estudiadas. Este enfoque se desarrolló en la otra tesis doctoral referida más atrás para el tratamiento teórico de procesos de reacción-extracción. En este trabajo, se extendió y desarrolló el método corto en forma conjunta entre los dos tesistas para el caso de la fermentación extractiva alcohólica, pudiéndose aplicar en forma genérica a otros procesos de fermentación extractiva. Este método se inicia con la representación de los principales componentes (sustrato-agua-producto-solvente) en un diagrama cuaternario a fin de localizar las condiciones iniciales. Para esta representación se empleó un enfoque estequiométrico de la trayectoria de reacción considerando que el proceso global de fermentación es irreversible. En este caso, el proceso de cultivo se puede describir con las siguientes reacciones:



Una vez determinada la proporción entre el sustrato (expresado como la suma de ambos azúcares) y el etanol considerando un rendimiento estequiométrico máximo de 0,511 g EtOH/g azúcares, se pueden ubicar las condiciones de las corrientes de entrada en un diagrama ternario agua-etanol-*n*-dodecanol. El procedimiento para localizar estos estados estacionarios en el simplex concentracional (el lugar geométrico de los puntos que representan las composiciones del sistema) se ilustra en la Figura 6.9. El proceso se divide idealmente en dos etapas: conversión microbiana y extracción líquido-líquido. La concentración inicial de los azúcares se representa en el diagrama cuaternario con el punto *A* (ver Figura 6.9a). La transformación de los azúcares en etanol se muestra mediante la línea *AB* siendo *B* el punto que representa la cantidad total de etanol producido; este punto corresponde a la mezcla inicial para el equilibrio líquido-líquido. La línea *BC* representa la

adicción de *n*-dodecanol al medio acuoso que contiene etanol. Esta línea está sobre el plano que representa el diagrama ternario agua-etanol-*n*-dodecanol que se ilustra en la Figura 6.9b donde también se muestra la zona de las mezclas heterogéneas (coexistencia de dos fases líquidas). Las líneas verticales representan el lugar geométrico de los puntos que corresponden a las condiciones de operación que responden a una relación definida de los caudales de alimentación del solvente y del medio de cultivo (*R*). La intersección de estas líneas verticales con la línea BC (por ejemplo el punto *D*) representa las condiciones teóricas de las mezclas antes de la separación en fases, es decir, el equivalente a la mezcla de alimentación en un extractor líquido. A través de las líneas de atadura se obtienen las composiciones del extracto (E) y del refinado (W), las cuales corresponden a las composiciones de la corriente de salida de la fase del solvente y del efluente acuoso, respectivamente.

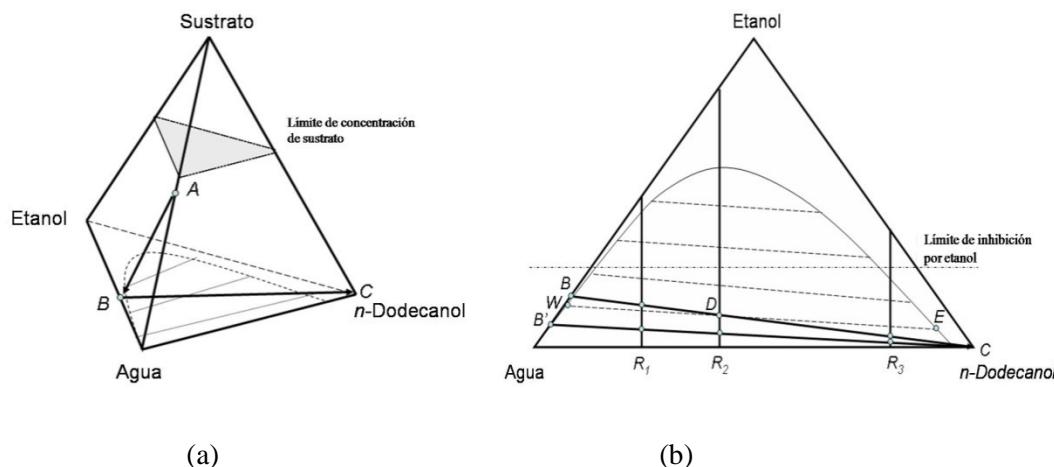


Figura 6.9. Representación de la fermentación extractiva. (a) Diagrama cuaternario. (b) Diagrama ternario.

Para concentraciones idénticas de azúcares en la corriente de entrada del medio de cultivo, la posición del punto inicial B cambia cuando varía la tasa de dilución de entrada de esta corriente (D_{Ai}). Por ejemplo, si D_{Ai} aumenta, la nueva línea $B'C$ estará por debajo de la línea BC original lo que se explica por una mayor dilución del etanol y, por lo tanto, la línea se aproxima a la base del diagrama ternario. Cuando la concentración de los azúcares en la corriente de alimentación del medio de cultivo aumenta hasta el límite de concentración de sustrato (ver Figura 6.9a), la cantidad total de etanol formado también aumenta y, por consiguiente, el punto B se desplaza hacia el etanol en el lado del diagrama ternario correspondiente a las mezclas binarias agua-etanol (Figura 6.10). Este nuevo punto B'' debe estar por debajo de la línea correspondiente al límite de concentración de sustrato (en este caso, 600 g/L) el cual está determinado por el punto H . La concentración de etanol en la fase acuosa no debe ser mayor que la concentración por encima de la cual el crecimiento celular se inhibe. Este límite es determinado por el punto I . Por lo tanto, la zona de operación factible para la fermentación extractiva corresponde al área sombreada delimitada por la línea R_2

hasta el punto D' y la rama derecha de la curva binodal en la Figura 6.10. Si cambian las concentraciones del sustrato en la corriente de entrada del medio de cultivo, las líneas verticales que muestran los valores de R se desplazan con relación a las líneas correspondientes para el punto inicial D de la Figura 6.9b.

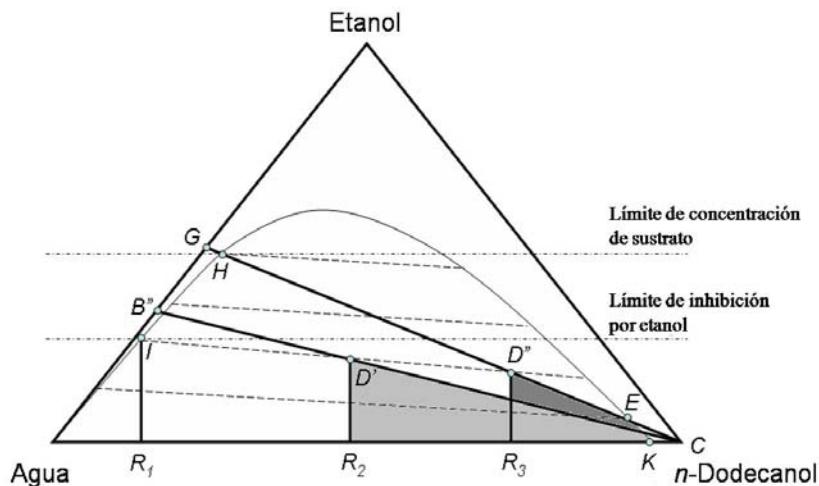


Figura 6.10. Representación del proceso de fermentación extractiva para diferentes concentraciones de azúcares en la corriente de alimentación del medio de cultivo.

Usando este enfoque aproximado se puede determinar fácilmente los puntos factibles de operación en todo el espacio de condiciones iniciales partiendo de una información mínima. La duración de esta evaluación con ayuda de este método corto grafo-analítico es menor a los diez minutos. A manera de ejemplo, se analiza el caso extremo cuando la corriente de alimentación del medio tiene la máxima concentración de azúcares. Esta condición corresponde a una concentración de 600 g/L de azúcares totales en la corriente acuosa de alimentación. Asumiendo un rendimiento del 95%, la cantidad total de etanol que se puede producir es 0,486 gEtOH/g azúcares de acuerdo a la estequiométria de la fermentación. Esta cantidad implica una concentración teórica de etanol de 291,6 g/L (aproximadamente una fracción mísica de 0,42). Este valor determina la posición del límite de concentración de sustrato (punto H en la Figura 6.10). Ya que la concentración de etanol en la fase acuosa (refinado) no debe superar el límite de inhibición por etanol (aproximadamente el 10% en peso), las condiciones de operación representadas por el punto D'' de la línea R_3 deben corresponder a un contenido de etanol en el refinado que sea igual al contenido de etanol en el punto I para evitar la inhibición por producto. De esta manera, el área delimitada por la línea R_3 hasta el punto D'' y los puntos E y K es la zona factible de estados estacionarios para unas condiciones del proceso que corresponden a la máxima concentración de azúcares en el medio de cultivo (fase acuosa) que entra al biorreactor. Para una tasa de dilución de entrada del medio de cultivo de 0,1 h⁻¹, una relación R de 3,6 (línea R_2) y un volumen de trabajo de un litro, la ubicación

del punto D' y las composiciones correspondientes del extracto y del refinado son 7,5% y 9,0% respectivamente, arrojando una productividad total de etanol de $26,4 \text{ g.L}^{-1}.\text{h}^{-1}$. La productividad calculada mediante el modelo riguroso empleando el *software* ModELL-R es $28,86 \text{ g.L}^{-1}.\text{h}^{-1}$. Por lo tanto, el método corto permitió determinar la factibilidad de los parámetros de operación y una estimación adecuada de las productividades. Estas productividades indican una eficiencia elevada del proceso de co-fermentación extractiva en comparación con otros procesos de fermentación continua (ver Tabla 2.4).

El objetivo del análisis anterior estuvo encaminado a delimitar unas zonas factibles de operación para los estados estacionarios del sistema. Las zonas así obtenidas son de gran utilidad al momento de desarrollar una estrategia de optimización del proceso. Por cuanto la región factible de estados estacionarios se determinó en el diagrama ternario de la Figura 6.10, se conoce el rango de valores de las variables de control (manipulables) como la tasa de dilución de entrada del medio de cultivo, la relación de caudales de entrada R y la concentración de azúcares en la corriente entrante de medio de cultivo. Por lo tanto, estas variables se pueden acotar para resolver el algoritmo de optimización. Se utilizó de nuevo el sistema GAMS para encontrar el valor óptimo de las variables mencionadas que maximizaran la productividad total de etanol. Para ello, se empleó CONOPT3 como el solucionador de NLP para ejecutar la rutina de optimización. Con este fin, las relaciones de equilibrio líquido-líquido se simplificaron a fin de evaluar la concentración de etanol en ambas fases durante la co-fermentación extractiva. Los resultados obtenidos mostraron una buena concordancia con los datos obtenidos de ModELL-R, especialmente para valores altos de la concentración de los dos azúcares. Estos resultados se presentan en la Tabla 6.5 de donde es evidente que los estados estacionarios que corresponden a los valores óptimos de las variables están ubicados efectivamente en la zona predicha por el método corto; de hecho, los cálculos indican que se alcanza el incremento esperado de la productividad total como lo muestra el modelo riguroso.

Tabla 6.5. Resultados óptimos de las variables manipuladas calculados por GAMS y valores correspondientes calculados por el *software* ModELL-R.

Variable	R	D_{Ai} [h^{-1}]	S_{10} [g.L^{-1}]	S_{20} [g.L^{-1}]	PrT [$\text{g.L}^{-1}.\text{h}^{-1}$]	P [g.L^{-1}]	P^* [g.L^{-1}]	S_1 [g.L^{-1}]	S_2 [g.L^{-1}]
GAMS	3,038	0,185	400	200	51,46	40,52	73,55	5,39	19,95
ModELL-R	3,038	0,185	400	200	54,79	40,31	73,88	5,33	16,77

Una vez obtenido el panorama global del espacio de condiciones de operación y sus valores óptimos para el proceso estudiado, se deben realizar ensayos experimentales a fin de confirmar la validez del enfoque teórico desarrollado. De esta manera se evita realizar un número significativo de experimentos para definir los valores óptimos de operación mediante otros enfoques basados en el diseño experimental. Lo anterior implica la reducción en los costos de investigación a nivel de laboratorio y planta piloto. Los datos experimentales para la fermentación extractiva

usando *n*-dodecanol que están disponibles en la literatura no permiten una comparación con los resultados obtenidos debido principalmente al hecho de que las condiciones de operación reportadas (células inmovilizadas, régimen por lotes, sistemas acoplados usando una unidad de extracción independiente de la unidad de fermentación) son diferentes a las propuestas en esta tesis. Por esta razón, se debe abordar en futuros trabajos la experimentación en las condiciones definidas como óptimas. De otro lado, el espacio factible de condiciones de operación representa una información valiosa para las etapas posteriores de síntesis de procesos que se tratan en los siguientes capítulos.

6.6. Deshidratación por Pervaporación

Uno de los métodos de deshidratación de etanol que se mencionó en la Sección 2.2.5 es la pervaporación. Este método consiste en un proceso de separación en el que una mezcla multicomponente pasa a través de una membrana que permea preferencialmente uno o más componentes; una presión de vacío se mantiene en el lado del permeado de la membrana de tal manera que los componentes se remueven como una mezcla en estado de vapor. El transporte a través de la membrana se induce manteniendo una presión de vapor del gas en el lado del permeado menor que la presión de vapor en el lado de la alimentación del líquido. Existen diferentes modelos para la descripción del transporte por pervaporación. Sobre el comportamiento de la velocidad de transporte a través de la membrana influyen factores como la solubilidad molecular y la difusión en la membrana. Para desarrollar un modelo de pervaporación que permitiera estimar no sólo el fenómeno de transporte en sí, sino también los costos de capital y de operación, se empleó un modelo de solución-difusión basado en el reportado por Tsuyomoto *et al.* [24].

El modelo de solución-difusión se basa en la ley de Fick para la difusión en membranas porosas. Cada componente de la solución a tratar se disuelve en la membrana según las leyes de distribución y equilibrio, difundiéndose a continuación a través de la membrana según lo destacan Cardona *et al.* [25]. La fuerza guía del proceso consiste en la diferencia entre la concentración del componente que permea en la membrana por el lado de la alimentación y la concentración de ese mismo componente en la membrana por el lado del permeado. Las concentraciones en la membrana están relacionadas con las presiones parciales a ambos lados de la membrana de acuerdo a la suposición de equilibrio termodinámico en las interfases fluido-membrana [24-26] como se muestra en la Figura 6.11. Considerando que la velocidad de permeación depende fuertemente de la solubilidad de las moléculas que permean la membrana y de la difusión en la membrana, se asume que el transporte por pervaporación consiste de tres etapas:

- Sorción selectiva de las moléculas del líquido sobre la capa densa de la membrana por el lado de la alimentación.
- Difusión selectiva de las moléculas en la capa densa de la membrana.

- Desorción de las moléculas a la fase de vapor en el lado del permeado (capa porosa de la membrana).

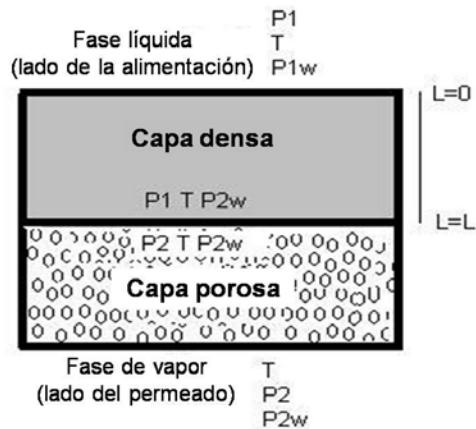


Figura 6.11. Representación del modelo de solución-difusión para el proceso de pervaporación.

Para el análisis del proceso de deshidratación del etanol por pervaporación, se asume que las moléculas de agua se adsorben en la capa densa de la membrana y que los compuestos orgánicos son rechazados por ella (membrana hidrofílica). Se considera que la concentración de las moléculas de agua en equilibrio con la capa densa es proporcional a la actividad del agua en esa misma capa y que dicho equilibrio se alcanza en condiciones de estado estacionario en todo el espesor de la membrana. Igualmente se supone que la presión y la temperatura en la membrana son las mismas del líquido de alimentación. Al igualar los potenciales químicos para el agua en la corriente líquida de alimentación y en la membrana por el lado de la alimentación, lo mismo que los potenciales químicos para el agua en lado del permeado de la membrana y en el permeado mismo, Tsuyomoto *et al.* [24] dedujeron la siguiente expresión matemática para la velocidad de permeación del agua J_w (en $\text{g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$):

$$J_w = \left(\frac{D_{w0} K_{cw}}{L} \right) \cdot \left(\gamma_{1w} x_{1w} - \frac{p_2 x_{2w}}{p_w^0} \right) + \left(\frac{D_{w0} K_{cw}^2 k_{dw}}{2L} \right) \cdot \left[(\gamma_{1w} x_{1w})^2 - \left(\frac{p_2 x_{2w}}{p_w^0} \right)^2 \right] \quad (6.13)$$

donde D_{w0} es el coeficiente de difusión del agua a dilución infinita (en m^2/h), K_{cw} es el coeficiente de solubilidad del agua (en g/m^3), L es el espesor de la capa densa de la membrana (en m), γ_{1w} es el coeficiente de actividad del agua en el lado de la alimentación, x_{1w} y x_{2w} son las fracciones molares del agua en el lado de la alimentación y del permeado, respectivamente, p_2 es la presión del vapor en el lado del permeado (en Torr), p_w^0 es la presión de vapor de agua a la temperatura T (en Kelvin),

k_{dw} es una constante. La ecuación (6.13) expresa la velocidad de permeación del agua en función de las fracciones molares de agua a ambos lados de la membrana, de la presión del vapor en el lado del permeado y del espesor de la membrana; D_{w0} , K_{cw} y k_{dw} son parámetros característicos de cada sistema en particular. Tsuyomoto *et al.* [27] proporcionan los valores de estos parámetros para el sistema etanol-agua en el caso de membranas de fibra hueca de poliacrilonitrilo para ultrafiltración PAN-B5 modificadas por un tratamiento alcalino y tratadas con una solución de PCA-107 (un polícatión) para la formación de una capa densa activa. Estos autores reportan las siguientes relaciones para estos parámetros:

$$D_{w0}K_{cw} = 5,24 \times 10^{11} e^{\left(\frac{-11500}{T}\right)} \quad (6.14)$$

$$\frac{D_{w0}K_{cw}^2 k_{dw}}{2} = 223 e^{\left(\frac{-3390}{T}\right)} \quad (6.15)$$

Al sustituir las ecuaciones (6.14) y (6.15) en la ecuación (6.13) se obtiene la expresión que se utilizó para describir el flujo de agua a través de la membrana durante la deshidratación del etanol por pervaporación:

$$J_w = \left(\frac{5,24 \times 10^{11}}{L} \right) e^{\left(\frac{-11500}{T}\right)} \times \left(\gamma_{1w} x_{1w} - \frac{p_2 x_{2w}}{p_w^0} \right) + \left(\frac{223}{L} \right) e^{\left(\frac{-3390}{T}\right)} \cdot \left[(\gamma_{1w} x_{1w})^2 - \left(\frac{p_2 x_{2w}}{p_w^0} \right)^2 \right] \quad (6.16)$$

Aunque las membranas utilizadas para la deshidratación de etanol son selectivas con respecto al agua, es inevitable que una pequeña fracción de etanol atraviese la membrana y haga parte del flujo de vapor del permeado. Tsuyomoto *et al.* [24] indican que a diferencia del agua, la permeación del etanol a través de las membranas poliáticas complejas se debe principalmente al flujo volumétrico de la solución de alimentación a través de imperfecciones muy pequeñas de la capa densa y no por el mecanismo de solución-difusión. Estos autores propusieron también una ecuación para el flujo de etanol a través de la membrana:

$$J_e = L_p W_e (p_1 - p_2) \quad (6.17)$$

donde L_p es una constante numérica que depende de la membrana usada (en $\text{g.m}^2.\text{h}^{-1}.\text{Torr}^{-1}$), W_e es la fracción en peso del etanol en la corriente de alimentación y p_1 es la presión en lado de la alimentación de la membrana (en Torr). Para el sistema mencionado anteriormente, Tsuyomoto *et al.* [27] reportan la siguiente expresión para calcular la cantidad de etanol que atraviesa la membrana poliática (en $\text{g.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$):

$$J_e = 5 \times 10^{-3} W_e (p_1 - p_2) \quad (6.18)$$

La deshidratación de etanol mediante pervaporación requiere de una cantidad considerable de módulos de pervaporación. El flujo de la corriente de alimentación se distribuye entre el haz de membranas de fibras huecas haciéndose pasar por dentro de ellas (o atraviesa varias membranas planas si no se emplean membranas de fibra hueca). El agua, junto con una pequeña cantidad de etanol, permea a través de las membranas y el flujo de vapor se unifica en la corriente de permeado. En la corriente de retenido queda la mayor cantidad de etanol y un contenido menor de agua; para reducir este contenido, se hace pasar el retenido por sucesivos módulos de pervaporación hasta que se alcance una pureza de 99,5% en peso de etanol. La corriente gaseosa de permeado está conectada a una bomba de vacío con el fin de garantizar las bajas presiones que requiere el proceso de pervaporación. Antes de la bomba de vacío, se ubica un condensador con el fin de que los vapores condensables de agua y etanol no ingresen a la bomba (ver Figura 6.12). El permeado se puede recircular así a la etapa de destilación. Durante la permeación del agua la corriente de retenido pierde calor en forma de calor latente de vaporización, por lo que su temperatura se reduce. Como la fuerza guía de la pervaporación (la diferencia de presiones parciales) aumenta con la temperatura, es necesario calentar la corriente de retenido para ingresarla a los siguientes módulos de pervaporación y no disminuir así la eficiencia del proceso de separación.

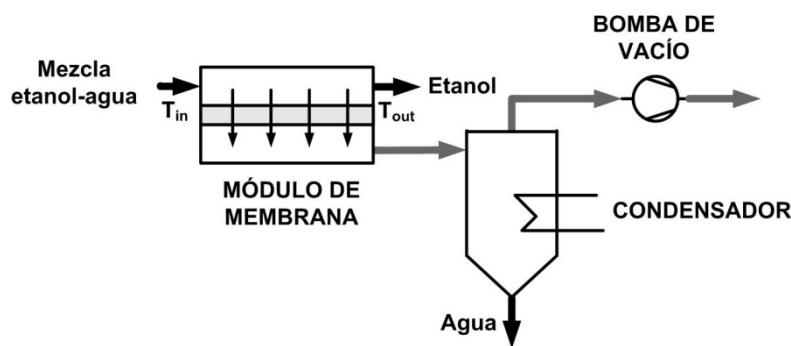


Figura 6.12. Esquema de la operación de pervaporación. $T_{in} > T_{out}$. Las corrientes líquidas se representan por flechas negras y las corrientes gaseosas por flechas grises.

Para obtener el modelo matemático que describa en una forma cuantitativa el comportamiento del sistema de pervaporación, se realizaron los balances de materia y energía para una sección diferencial dz de la fibra hueca dentro del módulo de pervaporación (Figura 6.13). El balance de masas diferencial se representa por la siguiente ecuación:

$$F_{iz} - F_{iz+dz} - J_i L 2\pi dz = 0 \quad (6.19)$$

siendo F_i el flujo molar del componente i (agua o etanol) y J_i el flujo del componente i a través de la membrana. De la ecuación (6.19) para el agua (w) y el etanol (e) se obtienen las siguientes ecuaciones diferenciales:

$$\frac{dF_w}{dz} = -J_w L 2\pi \quad (6.20)$$

$$\frac{dF_e}{dz} = -J_e L 2\pi \quad (6.21)$$

Reemplazando en las ecuaciones (6.20) y (6.21) las expresiones (6.16) y (6.18) para el agua y el etanol, se obtienen dos ecuaciones diferenciales con una naturaleza altamente no lineal. La no linealidad se expresa, por ejemplo, en el cálculo del coeficiente de actividad del agua γ_{1w} .

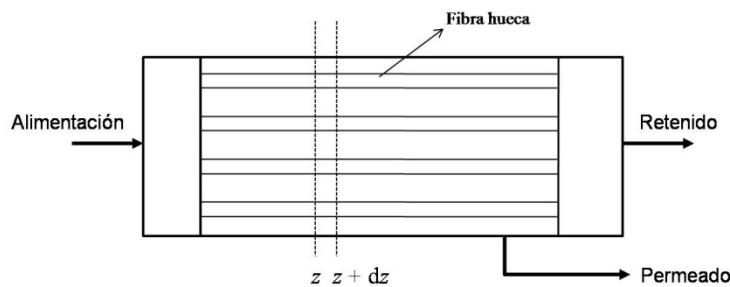


Figura 6.13. Representación esquemática de un módulo de pervaporación.

El balance de energía es análogo al balance de materia. La ecuación diferencial que describe la transferencia de energía en el módulo de pervaporación es:

$$\frac{dT}{dz} = \frac{-\Delta H_{vap} J_w L 2\pi}{F_w C_{p_w} + F_e C_{p_e}} \quad (6.22)$$

donde ΔH_{vap} es el calor de vaporización del agua y C_p es la capacidad calorífica del agua; debido a la naturaleza hidrofílica de la membrana, el *flux* (flujo másico o molar por unidad de área) del etanol es de un orden muy inferior al del agua, por lo que se desprecia el calor de vaporización del etanol. Mediante las ecuaciones diferenciales (6.20)-(6.22) se obtuvo en forma cuantitativa los perfiles de concentración y temperatura a lo largo de cada módulo de membranas de fibra hueca.

Con este modelo se evaluó el desempeño de un sistema de módulos de pervaporación dispuestos en un arreglo rectangular. Se consideró que cada sección está compuesta por 10 módulos de pervaporación entre los cuales se distribuye la corriente de alimentación. Esta corriente correspondió a una corriente concentrada de etanol procedente de la columna de rectificación con una pureza de 83,10% en peso. A su vez, el flujo de alimentación de cada módulo se dividió entre el número total de fibras huecas por módulo. La longitud de cada fibra hueca fue de 1 m, lo que arrojó un área total de transferencia de masa y de calor por módulo de 6 m^2 (esta área es igual a los módulos reportados en [27]). El algoritmo desarrollado calculó la composición, el flujo y las temperaturas de las corrientes de salida de cada módulo. Adicionalmente, este algoritmo determinó la energía térmica requerida para calentar la corriente de retenido que se envía como alimentación al módulo de la sección siguiente; el objetivo consistió en que la temperatura de la corriente de alimentación a cada módulo fuera siempre de 80°C. El algoritmo calculó asimismo la superficie de transferencia de calor de los calentadores utilizados. Se asume que, en cada sección, las corrientes de retenido de los 10 módulos se unifican para enviarlas al intercambiado de calor en donde se calienta la corriente que alimentará los 10 módulos de la sección siguiente. Al mismo tiempo, se tiene en cuenta que las corrientes de permeado de cada módulo en cada sección se unifican y se mezclan con los permeados de las otras secciones. De esta manera, se obtiene una única corriente sumaria de permeado correspondiente a todo el arreglo de módulos la cual se condensa al final de la línea de vacío. El algoritmo igualmente calculó el consumo de energía eléctrica de la bomba de vacío. Los cálculos se realizaron hasta que la corriente de retenido tuviera una concentración de etanol mayor a 98,78% molar equivalente a 99,5% en peso. Así, el algoritmo calculó el número de secciones (S) requeridas para alcanzar la pureza especificada de etanol. Con los datos obtenidos, se pudieron calcular tanto los costos de capital (que dependen del área total de membranas fibras huecas requeridas y de los costos de la bomba de vacío y de los calentadores) como los de operación (que son función de la energía eléctrica W y térmica Q requeridas por el sistema de deshidratación).

El cálculo de cada módulo requirió la solución del sistema de ecuaciones diferenciales (6.20)-(6.22) considerando las expresiones (6.16) y (6.18) para los *flux* de agua y etanol a través de las membranas de fibra hueca. Adicionalmente, se emplearon las ecuaciones del modelo NRTL [28] para el cálculo del coeficiente de actividad del agua, el método de Fish y Lielmezs para el cálculo del calor de vaporización del agua [29] y la correlación reportada por Reklaitis [30] para el cálculo de la capacidad calorífica de los componentes. Este sistema de ecuaciones diferenciales se resolvió por el método de Runge-Kutta de cuarto orden integrando con respecto a la longitud de la fibra hueca. Este método se modificó a fin de que durante cada paso de integración se calcularan correctamente los valores de las fracciones molares de agua y etanol en el lado del permeado; así, los valores de las cantidades de agua y de etanol que atravesaban la membrana en cada paso se acumularon para determinar la fracción molar de estos componentes en la corriente gaseosa del

permeado desde $z = 0$ hasta el valor actual de z . El esquema general del algoritmo desarrollado se observa en la Figura 6.14. El algoritmo se resolvió con ayuda del paquete Matlab versión 7.0; también se resolvió usando el software GNU Octave versión 2.9.9 con el fin de integrarlo al sistema Jacaranda. Igualmente se diseñó una hoja de cálculo en Excel para resolver los balances de materia y energía de una sección de módulos de pervaporación empleando el método de Runge-Kutta. Lo anterior permitió implementar una interfaz con el simulador de procesos Aspen Plus.

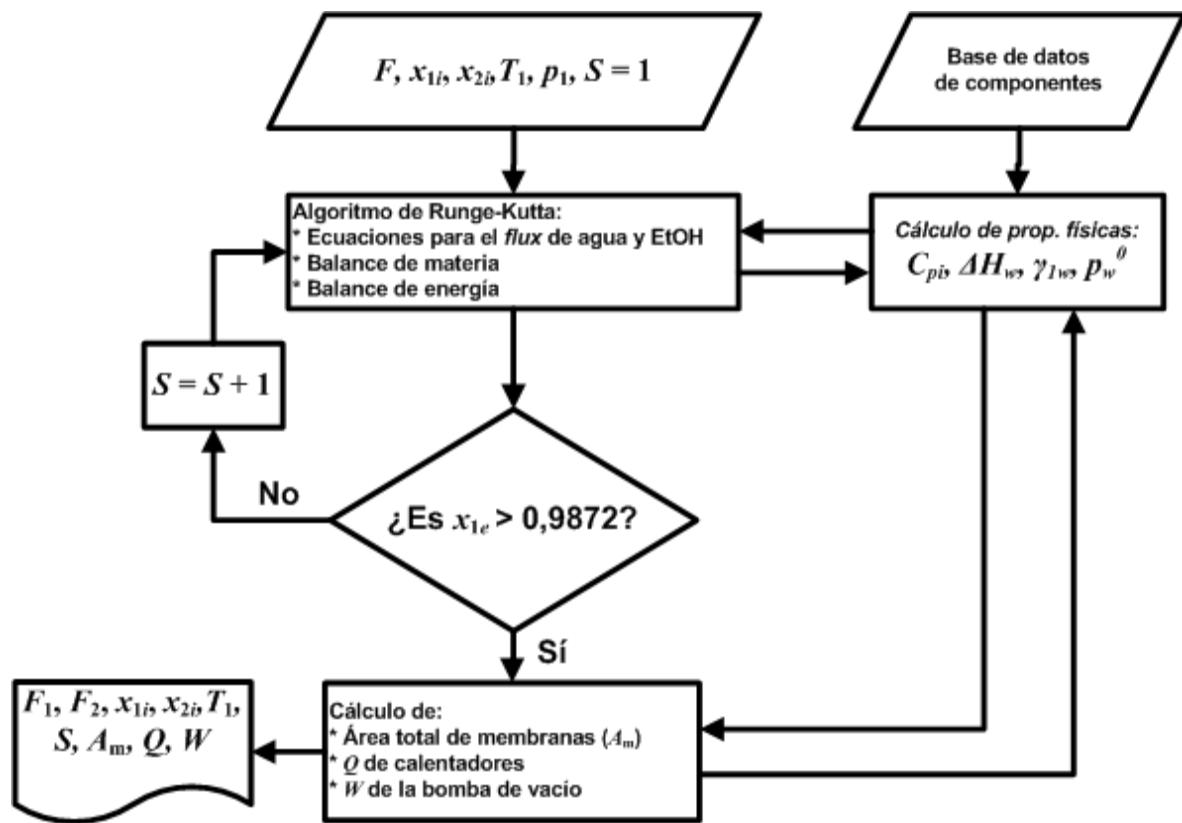
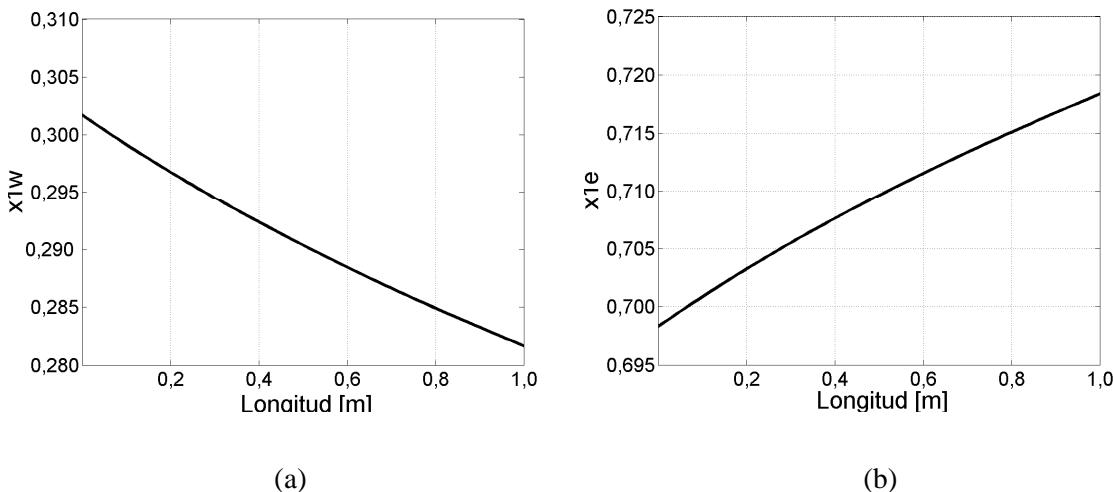


Figura 6.14. Algoritmo para el cálculo del proceso de deshidratación de etanol por pervaporación.

Los resultados obtenidos mostraron la eficiencia de la deshidratación de etanol por pervaporación, aunque también indicaron que se requiere de una gran cantidad de módulos de pervaporación (ver Tabla 6.6). Los resultados finales arrojaron que el número de secciones necesarias para alcanzar la pureza requerida de etanol en la corriente de retenido fue de 37 lo que implica la operación de 370 módulos distribuidos en 10 trenes de módulos en paralelo. El área total de membrana necesaria en este sistema fue de 2.220 m^2 , la cual está dentro de los rangos reportados por Tsuyomoto *et al.* [27] considerando la diferencia de escala. Cabe anotar que estos autores no reportaron el procedimiento de cálculo del área de las membranas ni de los costos energéticos y de capital correspondientes.

Tabla 6.6. Cálculo de una unidad de pervaporación para la deshidratación de etanol.

<i>Ítem</i>	<i>Valor</i>
Presión en el lado de la alimentación, Torr	759,81
Presión en el lado del permeado, Torr	1,00
Temperatura de la alimentación, °C	80,00
Longitud de las fibras huecas, m	1,00
Número de fibras por módulo	3.800
Área de un módulo, m ²	6,00
Flujo másico de la alimentación, kg/h	12.000
Concentración de etanol en la alimentación, wt. %	83,10
Flujo másico del retenido, kg/h	10.013
Concentración de etanol en el retenido, wt. %	99,60
Área total de la membrana, m ²	2.220
Suministro de energía a los calentadores, MJ/h	61.313
Potencia requerida por la bomba de vacío, kW	0,22

Figura 6.15. Cambio de la fracción molar de agua (a) y etanol (b) en la corriente de retenido a lo largo de la membrana de fibra hueca para el primer módulo. x_{1w} – fracción molar de agua en el retenido, x_{1e} – fracción molar de etanol en el retenido.

El algoritmo desarrollado permitió obtener los perfiles de las concentraciones de etanol y agua en el lado de la alimentación de la membrana (corriente de retenido) para todos los módulos. En la Figura 6.15 se muestran estos perfiles para el primer módulo; este perfil es idéntico para todos los módulos de la primera sección. En la Figura 6.16 se puede observar cómo conforme aumenta el número de módulos en serie (secciones), la concentración de etanol en el retenido va aumentando y la de agua disminuyendo, lo que confirma la posibilidad de deshidratar el etanol utilizando este proceso de separación por membrana. Es de anotar que en los primeros módulos de pervaporación durante la deshidratación, el *flux* de agua es alto, pero conforme la concentración de etanol en el

retenido va aumentando, el *flux* de agua va disminuyendo tanto a lo largo de la membrana como con el aumento del número de secciones. Lo anterior explica el comportamiento decreciente de las curvas en la Figura 6.15a y la Figura 6.16a, así como el crecimiento lento de la concentración de etanol en los últimos módulos de pervaporación (ver Figura 6.16b).

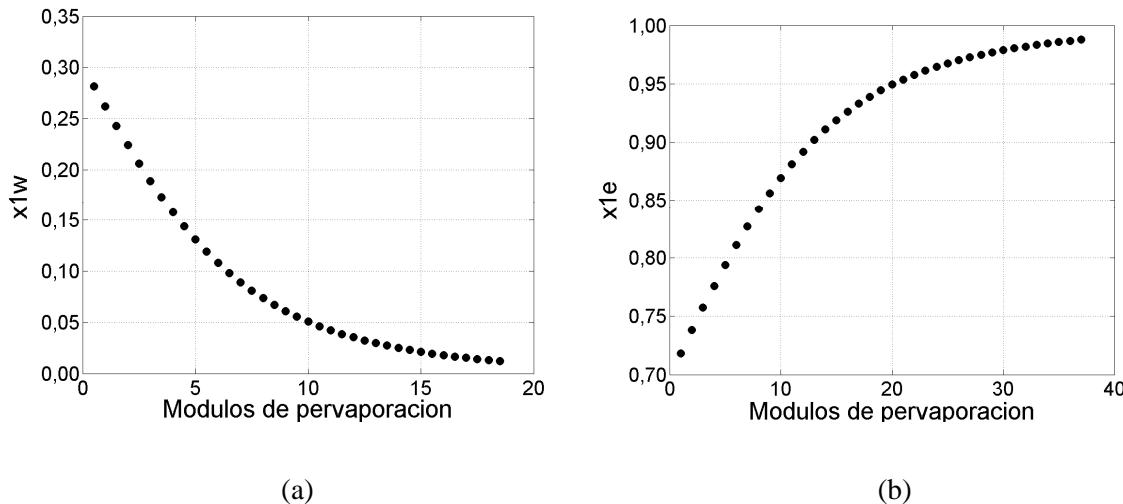


Figura 6.16. Variación de la fracción molar de agua (a) y etanol (b) en las corrientes de retenido en dependencia del número de módulos en serie (secciones). x_{1w} – fracción molar de agua en el retenido, x_{1e} – fracción molar de etanol en el retenido.

Una de las particularidades de este esquema de deshidratación consiste en que no se requiere de la participación de un tercer componente, a diferencia de la destilación azeotrópica o extractiva, lo que indudablemente aumenta la calidad del producto obtenido así como el desempeño ambiental de este tipo de procesos. En la actualidad, las membranas para la deshidratación de etanol por pervaporación se utilizan mayoritariamente en módulos planos debido a las dificultades en el ensamble de las fibras huecas. Por consiguiente, en este trabajo se desarrolló también el algoritmo para los módulos de membranas planas.

6.7. SFS acopladas a Pervaporación

Otro de los procesos integrados que se analizó durante el desarrollo de este trabajo correspondió a la sacarificación y fermentación simultáneas (SFS) acopladas a la pervaporación. El objetivo del análisis de este proceso integrado conjugado fue estudiar el efecto de la remoción de etanol del caldo de cultivo mediante membranas. En este caso y a diferencia del proceso de deshidratación de alcohol carburante, las membranas tienen una selectividad mayor por el etanol haciendo que en el retenido la concentración del mismo se reduzca lo que posibilita su recirculación

al reactor donde se lleva a cabo la transformación biológica mediante un proceso integrado simultáneo (SFS). Para este estudio de caso se analizó la SFS de celulosa en procesos por lotes y continuos. Para la simulación del proceso por lotes, las ecuaciones cinéticas se tomaron de South *et al.* [18] (ver Sección 6.4 y Anexo V). Se estudió el proceso semi-continuo que contempló la remoción del permeado rico en etanol obtenido a partir del medio líquido del reactor de SFS. El proceso continuo implicó la entrada constante de medio de cultivo y la salida de dos corrientes del sistema según se ilustra en la Figura 6.17; se incluyó un separador de células (por ejemplo, empleando centrifugación) para la recirculación de las mismas al reactor de tal manera que a la unidad de pervaporación no ingresaran sólidos de este tipo.

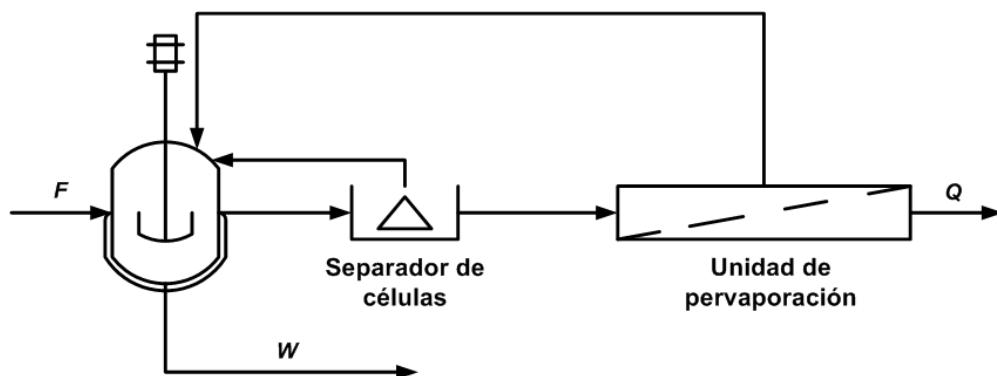


Figura 6.17. Esquema del proceso integrado de sacarificación y fermentación simultáneas de celulosa acopladas a una unidad de pervaporación. F – corriente de alimentación (biomasa pretratada), Q – corriente de permeado rica en etanol, W – efluente líquido.

En la unidad de pervaporación se tuvo en cuenta un factor de separación α descrito por la siguiente ecuación:

$$\alpha = \frac{[\text{Etanol / Agua}]_Q}{[\text{Etanol / Agua}]_F} \quad (6.23)$$

donde el numerador indica la relación de concentraciones (en g/L) de etanol y agua en el permeado mientras el denominador indica esta misma relación en la corriente de alimentación. Esta formulación fue tomada de Nomura *et al.* [31] para una membrana de zeolita silicalita. Estos autores reportan valores de este factor de separación para mezclas de etanol-agua ($\alpha=41$), soluciones que contienen levaduras ($\alpha=38$), sales ($\alpha=62$) y caldos de fermentación ($\alpha=88$). Se tomó este último valor para el análisis del proceso conjugado. Se realizaron los balances de materia de la configuración planteada asumiendo que la corriente de permeado sólo contiene agua y etanol, y se evaluaron las productividades de etanol y de biomasa así como el rendimiento de producto

considerando el tiempo de residencia y la fracción de medio líquido que abandona la unidad de pervaporación (Q). Se tuvo en cuenta una corriente de alimentación de 120 L/h con una concentración de celulosa de 60 g/L y un tiempo de residencia promedio de 72 h.

Los resultados obtenidos, que se resumen en la Tabla 6.7, indican que el proceso integrado en régimen continuo presenta los mejores indicadores del proceso. Para esta configuración se obtuvieron concentraciones de etanol en el permeado mayores a 200 g/L y en la corriente de efluente menores a 4,2 g/L. Esta baja concentración obtenida en el caldo de cultivo permitió la neutralización del efecto de inhibición causado por el mismo etanol sobre la velocidad de crecimiento celular de las levaduras, lo que posibilitó un aumento de la productividad y el rendimiento de etanol. La conversión de celulosa fue influenciada fuertemente por el tiempo de residencia aunque para un tiempo de 72 h la concentración en el efluente de este polisacárido llegó a los 3,9 g/L. A pesar de estos indicadores, este proceso presenta productividades muy bajas que no son significativamente mayores al proceso continuo sin pervaporación, por lo que no se tuvo en cuenta durante el subsiguiente proceso de síntesis.

Tabla 6.7. Productividades y rendimientos de etanol para diferentes configuraciones del proceso de obtención de bioetanol empleando una suspensión de celulosa como materia prima.

Configuración	Productividad, g.L ⁻¹ .h ⁻¹	Rendimiento, g/g
SFS por lotes	0,2916	0,454 ^a
SFS por lotes + PV	0,3645	0,493
SFS continua	0,3451	0,506
SFS continua + PV	0,4791	0,525

SFS – sacarificación y fermentación simultáneas, PV – pervaporación

^a Rendimiento calculado a las 48 h de cultivo

6.8. Esquemas de Deshidratación basados en Destilación

Para las estrategias de síntesis de procesos que se utilizaron en la presente tesis son de singular importancia los esquemas de separación y deshidratación de etanol. En la Sección 6.7 se trató el proceso de pervaporación, el cual se analizó mediante un modelo matemático basado en la teoría de solución-difusión. Para los esquemas de deshidratación empleando procesos de destilación no convencionales como la destilación azeotrópica y la destilación extractiva, se aplicó un enfoque que hace uso de métodos cortos y simuladores comerciales para la síntesis de procesos basada en conocimiento. Para la síntesis de procesos basada en optimización se emplearon también métodos cortos para estructurar los modelos de destilación necesarios para la solución del algoritmo de MINLP. En esta sección se presentan las consideraciones que se tuvieron en cuenta para la síntesis

de trenes de destilación cuando se aplicó la estrategia basada en conocimiento. En particular, se presentan las configuraciones iniciales de la destilación a vacío, la destilación azeotrópica y la destilación extractiva para la deshidratación de etanol.

6.8.1. Procedimiento de simulación

Como simulador de procesos se empleó el paquete comercial Aspen Plus versión 11.1 (Aspen Technology, Inc., EUA). La composición de la corriente de alimentación a las etapas de separación y deshidratación corresponde al caldo de cultivo resultante de la etapa de fermentación luego de la remoción de la biomasa celular por centrifugación (vino). La composición de esta corriente se puede apreciar en la Tabla 6.8 para el caso particular de la fermentación de materiales amiláceos. Se asumió una corriente de alimentación de 152.153 kg/h para todos los esquemas de separación y deshidratación analizados en esta sección.

Parte de los datos correspondientes a las propiedades físicas de los componentes, en particular ciertas constantes termodinámicas y correlaciones termofísicas, se obtuvieron del trabajo de Wooley y Putsche [32] quienes compilaron datos a partir de la literatura, estimaron propiedades en caso de necesidad y determinaron un conjunto consistente de propiedades físicas para algunos componentes clave del proceso de obtención de alcohol carburante. Los demás datos fueron obtenidos de otras fuentes de información secundaria (manuales, monografías, artículos, ponencias, etc.). Durante la simulación, se empleó el modelo NRTL para el cálculo de los coeficientes de actividad de la fase líquida y la ecuación de estado de Hayden-O'Connell para la descripción del comportamiento de la fase de vapor.

Tabla 6.8. Composición de la corriente de alimentación a la etapa de separación.

Componente	Contenido, % en peso	Componente	Contenido, % en peso	Componente	Contenido, % en peso
Acetaldehído	Trazas	Etanol	11,400	Ác. Linoleico	1,710
Amoníaco	0,033	Glucosa	0,217	O ₂	Trazas
CO ₂	10,800	Glicerol	0,002	Ác. Oleico	1,400
Dextrinas	0,196	Alc. isoamílico	0,003	Proteína	7,440
H ₂ SO ₄	Trazas	Celulosa	1,120	Lignina	0,047
Agua	63,700	Hemicelulosa	1,500	Almidón	0,014
Cenizas	0,378				

Para la simulación preliminar de las diferentes columnas de destilación se empleó el módulo DSTWU de Aspen Plus, el cual utiliza un método aproximado basado en las ecuaciones y correlaciones de Winn-Underwood-Gilliland. Se seleccionó este módulo de los dos que ofrece Aspen Plus ya que el mismo considera la presencia del azeótropo etanol-agua, lo cual es de singular importancia durante el análisis de la separación de este tipo de mezclas. Este módulo proporciona

además una estimación inicial del número mínimo de etapas teóricas, de la relación mínima de reflujo, de la localización de la etapa de alimentación y de la distribución de los componentes. El cálculo riguroso de las condiciones de operación en las columnas de destilación se llevó a cabo con el módulo RadFrac basado en el método *inside-out* que utiliza las ecuaciones MESH, el cual implica la solución simultánea de las ecuaciones de balance de masa (M), las ecuaciones de equilibrio de fases (E), las expresiones para la sumatoria de las composiciones (S) y las ecuaciones de balance de calor (H) para todos los componentes en todas las etapas de la columna de destilación. Para la especificación de los parámetros de operación de las columnas de destilación se emplearon, además de los resultados arrojados por el módulo DSTWU, información obtenida al aplicar métodos basados en los principios de la termodinámica topológica, en particular, el análisis de la estática [23]. Se realizó el análisis de sensibilidad para estudiar el efecto de las principales variables de operación (relación de reflujo, temperatura de la corriente de alimentación, relación entre el solvente y la alimentación, etc.) sobre la pureza del etanol obtenido y el consumo energético de la operación. El resultado final fue el establecimiento de las condiciones de operación que permiten desarrollar procesos de deshidratación eficientes energéticamente. La estimación del consumo energético fue llevada a cabo con base en los resultados de la simulación teniendo en cuenta la energía térmica requerida en los intercambiadores de calor y rehervidores; los costos de capital y de los fluidos de servicio se calcularon mediante el software Aspen Icarus Process Evaluator (Aspen Technology, Inc., EUA).

Cada uno de los esquemas incluyó un tanque de desgasificación, en los que se elimina la mayor cantidad de dióxido de carbono proveniente de la fermentación; un lavador de gases (columna de absorción), en el que se recupera el 98% del etanol arrastrado en la corriente de gases de fermentación y que es enviado a la primera columna de destilación; y un precalentador que lleva la corriente que se alimenta a la primera columna de destilación a su punto de saturación. Es de anotar que estos esquemas de separación propuestos para la separación de etanol son aplicables a caldos de fermentación provenientes de otras materias primas diferentes a las amiláceas, como materiales con alto contenido en azúcares o biomasa lignocelulósica.

Para la concentración del vino se dispone de dos columnas de destilación. En la primera, denominada columna de concentración, se concentra el etanol en el destilado hasta un valor de 50% en peso, obteniéndose en los fondos un gran volumen de agua que contiene tanto sólidos solubles como insolubles. Normalmente en los procesos industriales de obtención de etanol a partir de cereales, estos sólidos son posteriormente concentrados en un tren de evaporación para obtener los llamados Granos Secos de Destilería y luego secados y adicionados al jarabe procedente de la evaporación para obtener los Granos Secos de Destilería con Solubles (DDGS, por sus siglas en inglés), los cuales son vendidos como alimento animal gracias a su alto contenido proteíco. En la segunda torre (columna de rectificación) se obtiene un destilado con un contenido de 91% en peso

de etanol. Ambas columnas de concentración hacen parte de todos los esquemas de separación simulados.

6.8.2. Destilación por cambio de presión

La destilación por cambio de presión hace uso del cambio en el equilibrio de fases vapor-líquido a presiones inferiores a la atmosférica que conlleva a la desaparición del azeótropo etanol-agua por debajo de los 6 kPa (destilación a vacío). Los resultados de la simulación indican que para obtener un producto de alta pureza es necesario utilizar torres de deshidratación con un elevado número de etapas (por encima de 40), además de altas relaciones de reflujo. Estas condiciones implican altos costos energéticos debido a una alta carga calórica del rehervidor y al mantenimiento de condiciones de vacío en torres de destilación con gran cantidad de platos (ver Tabla 6.9), así como costos de capital importantes (ver Tabla 6.10). El destilado obtenido de la columna de rectificación es enviado a una columna que opera a presiones inferiores a 6 kPa. De acuerdo a los resultados obtenidos, el destilado de esta última columna consiste de etanol al 99,3% en peso (ver Tabla 6.11). Debido a los aspectos negativos que entraña la destilación a vacío para deshidratar el alcohol, este método no se tuvo en cuenta durante la aplicación de las estrategias de síntesis de procesos.

Tabla 6.9. Consumo energético requerido en las etapas de separación y deshidratación de etanol para diferentes tecnologías de purificación de alcohol carburante.

Tecnología	Consumo energético, MJ/L de etanol
Destilación a vacío	12,165
Destilación azeotrópica ^a	9,773
Destilación extractiva ^b	8,441
Tamices moleculares	7,682

^a El arrastrador considerado fue benceno

^b El solvente considerado fue etilenglicol

6.8.3. Destilación azeotrópica

Esta tecnología consiste en la adición de un arrastrador a la mezcla etanol-agua para que forme un nuevo azeótropo. El azeótropo que se forma es ternario (involucra tres componentes) y permite una separación más fácil en esquemas tecnológicos que involucran dos o tres columnas de destilación. En la sección 2.2.5 se mencionaba que entre las sustancias más utilizadas como arrastradores para agregar a las mezclas de etanol-agua resultantes del proceso de fermentación se cuentan el benceno, el tolueno, el *n*-pentano y el ciclohexano.

Tabla 6.10. Comparación de los costos de operación y de capital para diferentes tecnologías de deshidratación de etanol.

Ítem	Unidades	Destilación a vacío	Destilación azeotrópica	Destilación extractiva	Tamices moleculares
Producción	kg/año	141.560.084	142.609.349	141.897.940	142.726.998
Costos totales de capital	US\$	14.156.063	9.547.963	9.525.920	12.809.706
Costos totales de operación	US\$/año	11.539.808	8.943.642	8.023.714	7.730.563
Fluidos de servicios	US\$/año	9.063.508	7.113.850	6.266.715	5.821.429
Mano de obra	US\$/año	600.000	600.000	600.000	600.000
Costos de mantenimiento	US\$/año	381.000	78.000	75.100	191.000
Otros	US\$/año	1.495.300	1.151.592	1.081.899	1.118.134
Costos unitarios de capital	US\$/kg	0,1000	0,0670	0,0671	0,0897
Costos unitarios de operación	US\$/kg	0,0100	0,0067	0,0067	0,0090

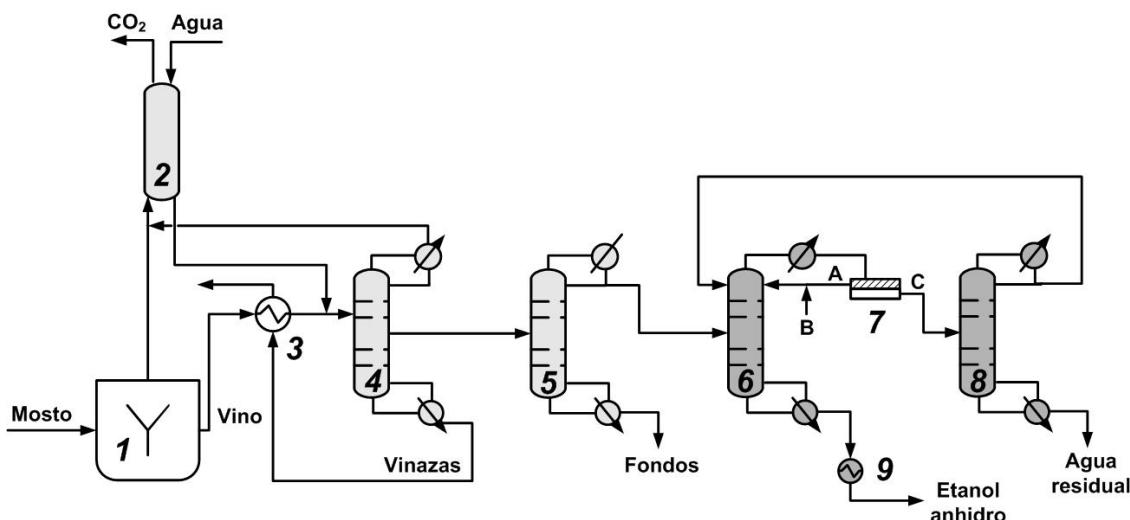


Figura 6.18. Esquema tecnológico para la separación y deshidratación de etanol por destilación azeotrópica usando benceno como arrastrador. 1. Fermentador. 2. Lavador de gases. 3. Precalentador. 4. Columna de concentración. 5. Columna de rectificación. 6. Columna azeotrópica. 7. Separador de líquidos. 8. Columna de recuperación del arrastrador. 9. Enfriador del producto. A – corriente rica en benceno, B – corriente de reposición de benceno, C – corriente rica en agua.

En el caso del benceno, el proceso consiste de una columna de deshidratación (la columna de destilación azeotrópica propiamente dicha) que es alimentada con la mezcla que contiene 90-92% de etanol procedente de la columna de rectificación (ver Figura 6.18). A esta columna se le agrega en el plato superior el benceno. De la parte inferior de la columna azeotrópica se retira etanol con una concentración de agua menor al 1% mientras que los vapores de salida de la parte superior de la columna, que corresponden a una mezcla con la composición igual o cercana a la del azeótropo ternario, se condensan y se envían a un separador líquido-líquido. Debido a las propiedades de la mezcla, el azeótropo ternario se encuentra en la región de inmiscibilidad del