

sistema etanol-agua-benceno, por lo que una vez condensado se separa en dos fases líquidas: una fase con un alto contenido de benceno que se recircula como reflujo a la columna azeotrópica, y la otra fase con un mayor contenido de agua que se alimenta a una columna más pequeña para la recuperación del arrastrador (columna despojadora). El destilado de la columna despojadora tiene una concentración importante de benceno, por lo tanto esta corriente se recircula a la columna azeotrópica o al separador de líquidos. De los fondos de la columna despojadora se obtiene agua. Si estos fondos tienen una cantidad importante de etanol, se recirculan a la columna de concentración. De esta manera se logra la separación del etanol y el agua y se recupera el arrastrador. Al ser el proceso continuo, el benceno se está recirculando constantemente dentro del sistema. Sin embargo pequeñas cantidades de este compuesto abandonan el esquema con la corriente de etanol o en la corriente de agua, por lo que se implementa una corriente de reposición de benceno que se alimenta en el primer plato de la columna azeotrópica como se indicó más arriba, o se mezcla con la corriente de reflujo proveniente del separador y que ingresa a esta misma columna.

A fin de establecer los valores iniciales requeridos para el diseño conceptual del proceso de destilación azeotrópica con benceno, se utilizaron los principios de la termodinámica topológica. Con este enfoque, se lograron identificar las posibles composiciones de las corrientes considerando las limitaciones de tipo termodinámico del sistema para unas condiciones de número infinito de etapas y una relación infinita de reflujo. Esta información se utilizó posteriormente para la simulación del esquema de separación de etanol. Las propiedades de equilibrio de fases son cruciales para el diseño de un esquema de destilación azeotrópica, el cual se puede representar en el diagrama ternario de la Figura 6.19. Para efectos de claridad en el diagrama se emplean unidades de fracción molar, aunque el análisis es idéntico cuando se emplean unidades de fracción másica. La alimentación de la mezcla inicial etanol-agua se indica en el diagrama con el punto *F*. La adición de benceno a esta mezcla binaria se indica por la línea recta *FB* y se hace de tal forma que el punto *M* que representa el estado pseudo inicial del sistema dentro de la columna azeotrópica esté dentro de la región de destilación I. Esta región está delimitada por las dos separatrices del sistema las cuales coinciden en el azeótropo ternario de mínimo punto de ebullición. Las fronteras de destilación definen las restricciones del proceso por cuanto ninguna operación de destilación (indicada por líneas rectas de balance) puede tener destilados y fondos cuyas composiciones estén en regiones diferentes. Al trazar una línea de balance correspondiente a la destilación a fondo formulado para el punto *M* (la prolongación de la recta *EM* hasta la frontera de destilación indicada por la curva *AC*) se obtienen unos fondos con una composición correspondiente al etanol puro *E* y un destilado con una composición cercana al azeótropo ternario y que se representa por el punto *N*. La composición de este destilado corresponde a la zona de inmiscibilidad del sistema, por lo que el destilado se separa en dos fases líquidas indicadas por los puntos *R* y *S* que se determinan siguiendo las líneas de reparto del equilibrio líquido-líquido. El punto *R* representa la fase líquida con mayor contenido de agua (el refinado). Por su parte el punto *S* representa la fase líquida con mayor contenido de benceno (el extracto) lo que se evidencia por su mayor proximidad al vértice *B* del diagrama en

comparación con el punto  $R$ ; la corriente con la composición del punto  $S$  es la que se recircula como reflujo a la columna azeotrópica. Por su parte, la corriente del refinado se somete a destilación en la columna despojadora lo que se representa por la línea de balance  $WRP$  que está situada en la región de destilación II. La composición del punto  $P$  corresponde a la composición de la corriente del destilado de la columna despojadora y que se recircula ya sea a la columna azeotrópica o al separador. Este tipo de análisis permitió predecir el comportamiento del sistema de manera previa a la descripción rigurosa que se adelantó con ayuda de Aspen Plus.

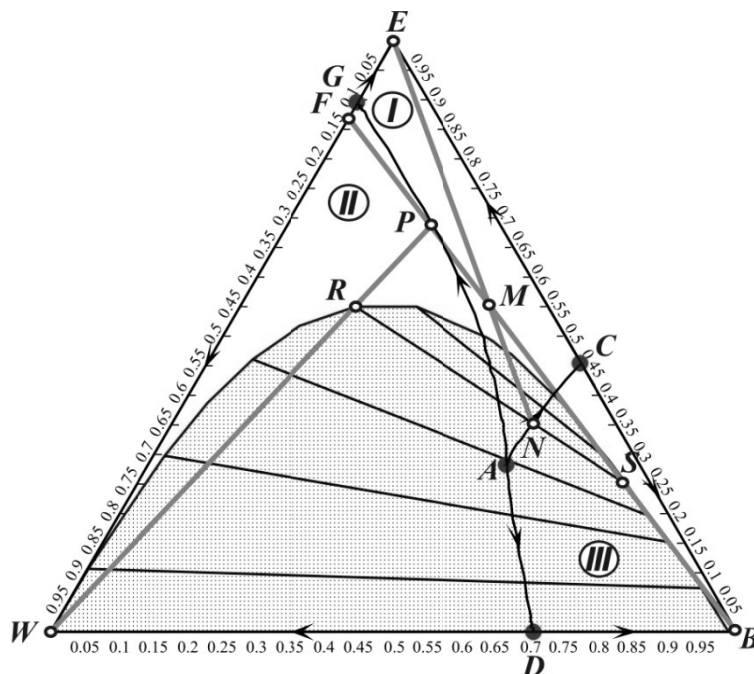


Figura 6.19. Diagrama ternario del equilibrio vapor-líquido-líquido para el sistema etanol-agua-benceno a 1 atm de presión. Las composiciones están dadas en fracción molar.  $E$  – etanol ( $T_{eb} = 78,3^{\circ}\text{C}$ ),  $W$  – agua ( $T_{eb} = 100,0^{\circ}\text{C}$ ),  $B$  – benceno ( $T_{eb} = 80,13^{\circ}\text{C}$ ),  $A$  – azeótropo ternario ( $T_{eb} = 63,9^{\circ}\text{C}$ ),  $G$  – azeótropo binario etanol-agua ( $T_{eb} = 78,1^{\circ}\text{C}$ ),  $C$  – azeótropo binario etanol-benceno ( $T_{eb} = 67,8^{\circ}\text{C}$ ),  $D$  – azeótropo binario agua-benceno ( $T_{eb} = 69,2^{\circ}\text{C}$ ). Los números romanos indican las regiones de destilación.

El objetivo de la simulación de procesos en esta etapa fue llevar a cabo la comparación del consumo energético de los sistemas de deshidratación analizados, así como de los costos de operación y de capital de los sistemas estudiados. Para la estimación de los costos de capital se empleó el *software* Aspen Icarus Process Evaluator versión 11.1. En la Tabla 6.9 se relaciona el consumo energético por litro de etanol deshidratado correspondiente al esquema de destilación azeotrópica incluyendo las columnas de concentración y rectificación, lo mismo que el tanque desgasificador, el lavador de gases y el precalentador. En la Tabla 6.10 se consignan los costos de operación y de capital para este mismo esquema. La cantidad de benceno requerido para procesar la

corriente definida de alimentación fue de 17.980 kg/h de acuerdo a la simulación. Sin embargo, sólo es necesario reponer 17 kg/h de benceno gracias a la corriente de recirculación proveniente de la columna de recuperación del arrastrador. Cabe anotar que lograr la convergencia de la simulación para la destilación azeotrópica con benceno fue una tarea difícil que requirió la realización de numerosas corridas de simulación sucesivas. Este comportamiento se puede explicar por la aparición de múltiples estados estables y la presencia de una sensibilidad paramétrica respecto a pequeños cambios en la presión de la columna azeotrópica cuando el arrastrador es benceno conforme se indica en [33]. Los resultados obtenidos representaron una correcta aproximación a los reportados en diferentes fuentes, lo mismo que a las predicciones del análisis termodinámico-topológico [34, 35].

En la Tabla 6.11 se muestra la composición de la corriente de producto para el esquema de destilación azeotrópica de acuerdo a los resultados de la simulación. También se presentan los resultados obtenidos para otros esquemas de deshidratación de etanol. Cabe destacar la presencia de una cantidad de benceno en el producto, que aunque pequeña es significativa si se considera su elevada toxicidad y su alto potencial de impacto ambiental. Lo anterior implica que este esquema es menos amigable con el medio ambiente que aquellos métodos de deshidratación que no involucran la adición de un tercer componente.

Tabla 6.11. Composición de la corriente de producto obtenida para diferentes tecnologías de deshidratación de etanol (porcentaje en peso).

<i>Componente</i>	<i>Destilación a vacío</i>	<i>Destilación azeotrópica</i>	<i>Destilación extractiva</i>	<i>Tamices moleculares</i>
Etanol, %	99,294	99,558	99,529	99,480
Agua, %	0,705	0,341	0,391	0,520
Benceno, %	-	0,101	-	-
Etilenglicol, %	-	-	0,080	-
Flujo másico, kg/h	17826,2	17737,2	17840,9	17695,0

#### 6.8.4. Destilación extractiva

En este tipo de destilación se agrega un agente extractivo (disolvente) para modificar la volatilidad relativa de los componentes de la mezcla etanol-agua sin formar nuevos azeótropos, permitiendo de esta forma la separación. El disolvente más utilizado tradicionalmente para la deshidratación del etanol es el etilenglicol. El esquema de deshidratación de etanol mediante destilación extractiva se ilustra en la Figura 6.20 para el caso del etilenglicol. El disolvente se alimenta unos platos más arriba que la corriente de etanol que proviene de la columna de rectificación. A diferencia de la destilación azeotrópica, en la columna extractiva se recupera el etanol deshidratado por el destilado mientras que de los fondos se retira una corriente con

composición ternaria en donde se concentra la casi totalidad del etilenglicol. Esta corriente se envía a la columna de recuperación del disolvente donde merced a su baja volatilidad se recupera el etilenglicol en los fondos, los cuales se recirculan a la columna extractiva. En el destilado de la columna de recuperación se recupera el agua de la mezcla inicial. Cuando se recircula el etilenglicol es necesario disminuir su temperatura a un valor de  $80^{\circ}\text{C}$  para poder alimentarlo a la columna extractiva y así garantizar una mejor separación. Lo anterior se logra intercambiando calor con la corriente de alimentación de esta columna. Para evitar la posible descomposición del etilenglicol debido a su alta temperatura de ebullición, la columna de recuperación se opera a 0,2 atm de tal manera que la temperatura de los fondos no alcance los  $150^{\circ}\text{C}$ , temperatura a la cual se puede degradar.

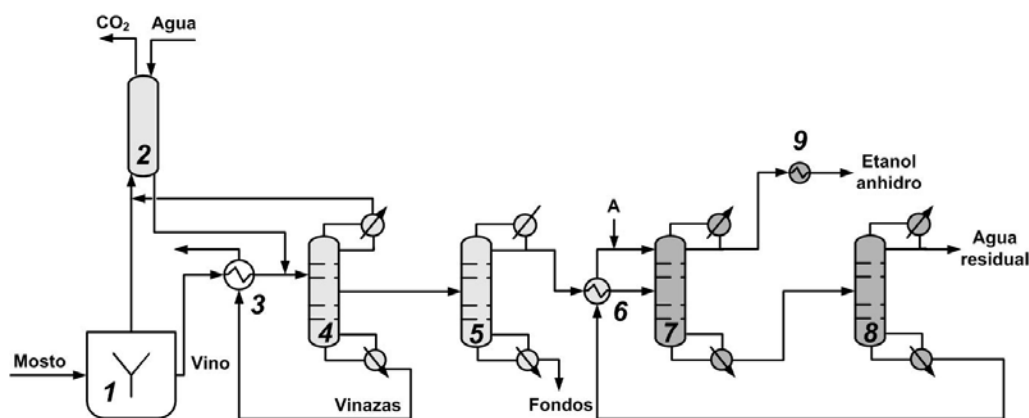


Figura 6.20. Esquema tecnológico para la separación y deshidratación de etanol por destilación extractiva usando etilenglicol como disolvente. 1. Fermentador. 2. Lavador de gases. 3. Precalentador. 4. Columna de concentración. 5. Columna de rectificación. 6. Intercambiador de calor. 7. Columna extractiva. 8. Columna de recuperación del disolvente. 9. Enfriador del producto. A – corriente de reposición de etilenglicol.

El efecto del disolvente en este caso se puede considerar como de “ruptura” del azeótropo binario etanol-agua. El etilenglicol modifica de tal manera la volatilidad relativa del componente clave, el etanol, que éste se puede retirar mediante separación directa. De nuevo, aplicando los principios de la termodinámica topológica, se pueden obtener valiosas predicciones sobre el comportamiento del sistema en forma previa a la simulación. En la Figura 6.21 se ilustra el esquema de la destilación extractiva en este caso. A la mezcla inicial  $F$  se le adiciona el disolvente lo que se representa por la recta  $FG$ . El punto  $M$  indica el estado inicial del sistema dentro de la columna extractiva. La curva a trazos  $AI'$  representa aquellas composiciones con una volatilidad relativa igual a la unidad (curva de isovolatilidad). Como el punto  $M$  se encuentra en la región donde la volatilidad relativa de las mezclas ternarias son mayores a la unidad, su destilación a destilado formulado es posible, lo cual se representa por la línea de balance  $EM$  que se prolonga hasta el punto  $N$  en la base del diagrama correspondiente a las mezclas binarias agua-etilenglicol. De esta

manera se obtiene un destilado de etanol puro y unos fondos que contienen agua y etilenglicol y que corresponden a la corriente que se alimenta a la columna de recuperación. La destilación en esta columna a partir del punto de composición  $N$  implica la obtención de un destilado de agua pura (punto  $W$ ) y unos fondos con etilenglicol puro (punto  $G$ ) los cuales se recirculan a la columna extractiva.

Los resultados de la simulación en Aspen Plus para la destilación extractiva se pueden observar en la Tabla 6.9 y en la Tabla 6.10. Al igual que en el caso de la destilación azeotrópica, la corriente de producto contiene una pequeña cantidad de disolvente (ver Tabla 6.11) que también influye sobre el desempeño ambiental del proceso. La cantidad de etilenglicol requerido para lograr la deshidratación del etanol considerando la corriente de alimentación definida con anterioridad es de 17.900 kg/h, pero sólo es necesario reponer 50 kg/h gracias a la recirculación proveniente de la columna de recuperación. Los resultados obtenidos durante la simulación sirvieron de guía de diseño para la definición del estimado inicial requerido durante la solución del problema de MINLP en la estrategia de síntesis de procesos basada en optimización (ver Capítulo 8).

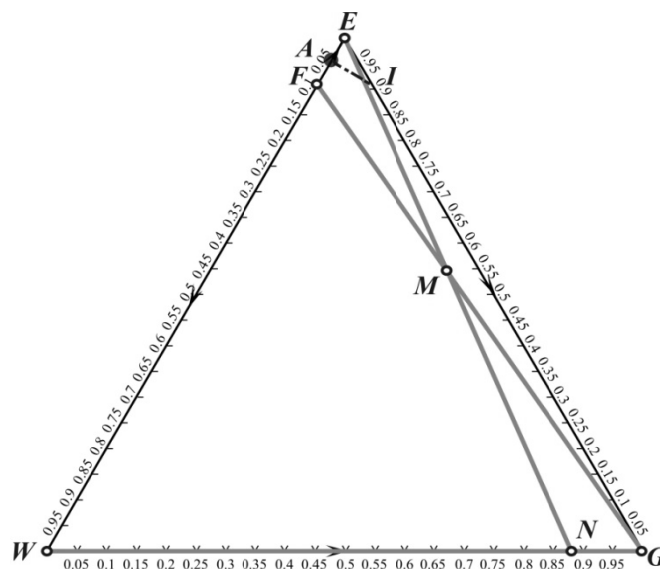


Figura 6.21. Diagrama ternario del equilibrio vapor-líquido para el sistema etanol-agua-etilenglicol a 1 atm de presión. Las composiciones están dadas en fracción másica.  $E$  – etanol ( $T_{eb} = 78,3^{\circ}\text{C}$ ),  $W$  – agua ( $T_{eb} = 100,0^{\circ}\text{C}$ ),  $G$  – etilenglicol ( $T_{eb} = 197,1^{\circ}\text{C}$ ),  $A$  – azeótropo binario etanol-agua ( $T_{eb} = 78,1^{\circ}\text{C}$ ).

## 6.9. Deshidratación por Adsorción con Tamices Moleculares

La adsorción de agua empleando tamices moleculares ha sido la tecnología que más se ha desarrollado en los últimos años en la industria del alcohol carburante para deshidratar el etanol, por

lo que ha venido reemplazando a la destilación azeotrópica. La operación de adsorción requiere que una vez saturado el lecho del adsorbente con la sustancia a separar, se deba realizar la liberación de la misma (desorción) para permitir la reutilización del material adsorbente (ciclo de regeneración). Para la regeneración de los tamices se requiere de gas caliente, lo cual los deteriora rápidamente en especial si el lecho se alimenta en fase líquida durante el ciclo anterior de adsorción de agua. Para contrarrestar este deterioro se desarrolló la tecnología de adsorción por vaivén de presión (*Pressure Swing Adsorption*, PSA) que implica el uso de dos lechos de adsorción. Mientras uno de los lechos produce vapores de etanol anhidro supercalentados bajo presión, el otro se regenera en condiciones de vacío recirculando una pequeña porción de los vapores supercalentados de etanol a través de los tamices saturados (ver Figura 6.22). La alimentación del sistema se lleva a cabo con los vapores de la columna de rectificación. Por su parte los vapores alcohólicos obtenidos en el ciclo de regeneración y que pueden contener un 28% de agua, se recirculan a la columna de rectificación [36]. De esta manera se prolonga la vida útil de los tamices por varios años, lo que a su vez representa costos bajísimos relacionados con el reemplazo del material adsorbente y por ende costos de operación reducidos [37].

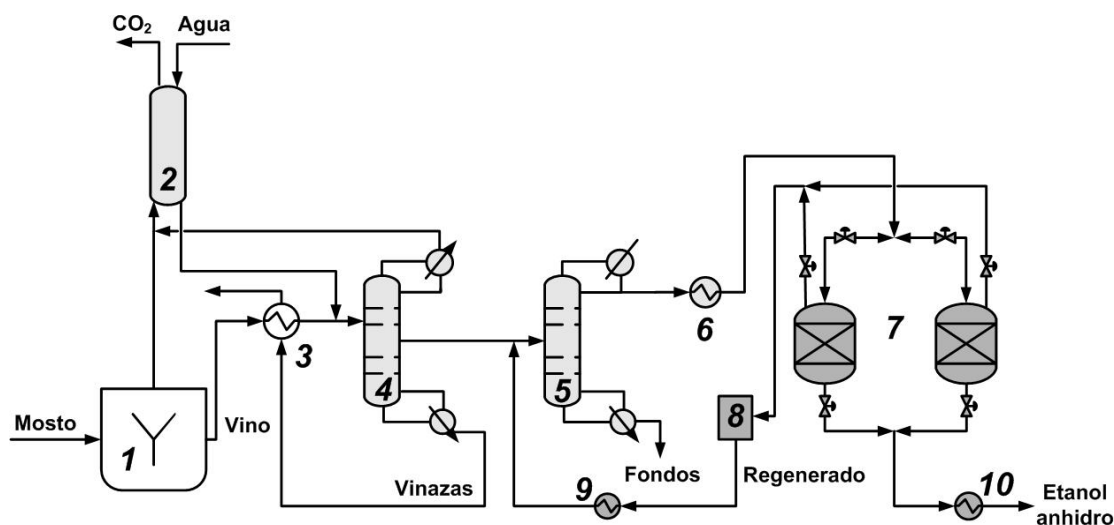


Figura 6.22. Esquema tecnológico para la separación y deshidratación de etanol por adsorción usando tamices moleculares. 1. Fermentador. 2. Lavador de gases. 3. Precalentador. 4. Columna de concentración. 5. Columna de rectificación. 6,9. Intercambiadores de calor. 7. Columnas de adsorción. 8. Tanque de regenerado. 10. Enfriador del producto.

En la Figura 6.23 se presentan datos experimentales del equilibrio líquido-vapor (ELV) del sistema etanol-agua en presencia de tamices moleculares a 70°C obtenidos por Banat *et al.* [38]. Como se puede observar el ELV es alterado como resultado de la presencia de los tamices lo que permite superar el punto azeotrópico. La alteración del ELV debido a los tamices moleculares se debe al efecto del campo de fuerza ejercido por el tamiz sobre los componentes de la mezcla. Este

efecto es una función de la polaridad de cada componente, de tal forma que las interacciones intermoleculares entre el tamiz molecular y el componente más polar serán más grandes que aquellas entre el tamiz y el componente de menor polaridad. Así, la composición en la fase vapor del componente más polar será menor en la ausencia de tamiz bajo las mismas condiciones. De acuerdo a lo anterior, y teniendo en cuenta que el agua es más polar que el etanol en la fase líquida, se espera que su concentración en la fase de vapor en presencia de los tamices moleculares sea menor que en el caso contrario.

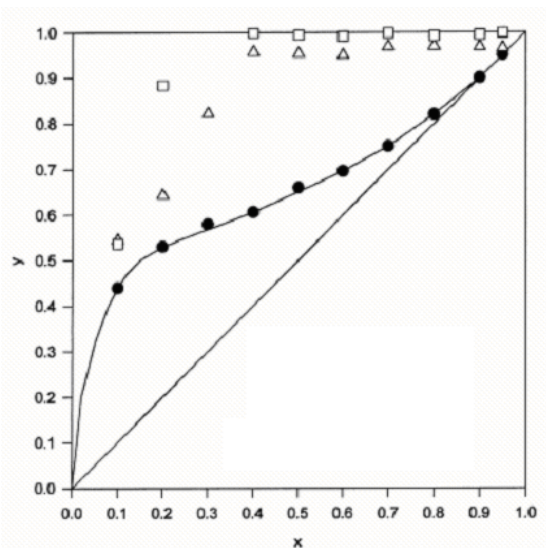


Figura 6.23. Diagrama de equilibrio de la mezcla etanol-agua con tamices moleculares de 3 y 4 Å;  $x$ ,  $y$  – fracciones másicas de etanol en la fase líquida y de vapor, respectivamente. ● Datos obtenidos sin tamiz molecular; □ datos obtenidos con tamiz molecular de 3 Å; △ datos obtenidos con tamiz molecular de 4 Å. Fuente: [38].

Para la simulación de este proceso de deshidratación se consideró que la adsorción se lleva a cabo en fase de vapor, por lo que el destilado de la columna de rectificación no se condensa y además se sobrecalienta a 116°C para ingresarlo a la columna de adsorción. El ciclo de operación de las columnas de adsorción consta de presurización de la columna (se efectúa con los vapores provenientes de la rectificación), adsorción de agua (tiempo en el que se retira producto) y desorción de agua (se efectúa con una porción de los vapores del producto). La desorción se simula mediante la tecnología PSA a una presión de vacío de 0,14 atm. Los vapores provenientes de la desorción se recirculan a la torre de rectificación donde se recupera el etanol utilizado. Mientras una de las columnas opera bajo presión obteniendo etanol al 99,5 % en peso, la otra se regenera. El ciclo completo dura alrededor de 10 min.

El modelamiento matemático del proceso de adsorción es una tarea compleja que implica, en muchos casos, la determinación de un número importante de parámetros y constantes experimentales para cada sistema en particular. Se ha publicado un muy reducido número de trabajos que abordan el desarrollo de modelos y la simulación de este proceso en el caso concreto de la deshidratación de etanol empleando tamices moleculares por la tecnología de PSA. Uno de los enfoques empleados es el desarrollo de modelos estadísticos basados en gran cantidad de datos experimentales como el presentado por Carmo y Gubulin [39]. Kulvaranon *et al.* [40] aplicaron un modelo de isothermas de adsorción al sistema etanol-agua con base en datos experimentales, pero el adsorbente estudiado fue el carbón activado. Por su parte, Furukawa *et al.* [41] se centraron en la simulación molecular de los equilibrios de adsorción y las difusividades de las mezclas etanol-agua en cristales de zeolitas. Guan y Hu [42] simularon físicamente mediante un sistema análogo eléctrico el proceso de deshidratación de etanol en fase de vapor a altas presiones de acuerdo a la tecnología de PSA con zeolitas de 3 Å. Con este sistema, estos autores reportaron el siguiente modelo de adsorción:

$$q = \frac{10k \left( \frac{P}{1,1085 \times 10^{-4} T} \right)^{1/n}}{1 + k \left( \frac{P}{1,1085 \times 10^{-4} T} \right)^{1/n}} \quad (6.24)$$

donde  $q$  es la cantidad de agua adsorbida (en mol/kg de adsorbente),  $P$  es la presión de vapor del agua (en bar) y  $T$  es la temperatura (en K). En la ecuación (6.24) los valores de  $k$  y  $n$  se calculan con ayuda de las siguientes expresiones:

$$k = 8 \times 10^{-7} \exp \left( \frac{6014}{T} \right) \quad (6.25)$$

$$n = 4,223 - \left( \frac{1050,7}{T} \right) \quad (6.26)$$

Este modelo se empleó, en particular, como parte de las expresiones que describieron el proceso de adsorción con tamices moleculares en el sistema Jacaranda durante la síntesis de procesos basada en optimización. Los resultados de la simulación en Aspen Plus del proceso de deshidratación de etanol empleando tamices moleculares se pueden observar en la Tabla 6.9 y en la Tabla 6.10. A diferencia de la destilación azeotrópica y extractiva, la corriente de producto no contiene un tercer componente (ver Tabla 6.11) lo que indudablemente evita los problemas relacionados con la toxicidad y el nivel reducido de amigabilidad ambiental de los esquemas basados en los tipos de destilación mencionados.



Al comparar los consumos energéticos de los esquemas analizados vía simulación, se encuentra que la tecnología de tamices moleculares presenta el valor más bajo, lo que la hace más competitiva y de mayor interés para su estudio e implementación. Cabe anotar que se consideró el costo de reemplazar los tamices, el cual fue relativamente bajo considerando que la tecnología de PSA logra precisamente aumentar la duración del material adsorbente por varios años. Lo anterior coincide con lo expresado por Madson y Monceaux [37] sobre las ventajas de este método de deshidratación. Los altos consumos de la destilación a bajas presiones se encuentran directamente relacionados con los elevados números de reflujo y la generación de condiciones de vacío. En la destilación azeotrópica y la destilación extractiva el uso de dos torres adicionales para la deshidratación y recuperación del arrastrador o del disolvente, respectivamente, incrementa igualmente el consumo energético. Los resultados de la simulación indican que la destilación extractiva puede ser competitiva energéticamente en comparación con la destilación azeotrópica (ver Tabla 6.9), lo cual fue sugerido previamente por Meirelles *et al.* [43].

Además del consumo energético, otro parámetro importante en la selección de la mejor alternativa tecnológica son los costos de inversión inicial y de operación que conlleva la implementación de las tecnologías para la etapa de separación lo cual se ve reflejado en la Tabla 6.10. En cuanto a los costos de capital, la mayor inversión requerida corresponde a la destilación a vacío, los cuales están asociados tanto a la altura y número de platos de la columna como a su diámetro. La deshidratación por tamices moleculares, también incurre en elevados costos de capital como consecuencia de la complejidad del sistema de automatización y control que implica el manejo alternado de diferentes regímenes de presión durante la operación del sistema de tamices, característico de la tecnología PSA. Finalmente los costos de la destilación extractiva y la destilación azeotrópica son los menores especialmente si se analizan los costos unitarios.

## 6.10. Consideraciones Finales

El análisis de los procesos de transformación biológica y de separación estudiados en este capítulo permitió dilucidar unas condiciones de operación que garantizaran el adecuado funcionamiento de las etapas involucradas en el proceso global de producción de alcohol carburante. De esta manera, los resultados obtenidos son un punto de partida valioso y necesario para iniciar los procedimientos de síntesis de procesos de producción de bioetanol. Para la estrategia de síntesis basada en conocimiento, los modelos utilizados, desarrollados o implementados en este capítulo, permiten una descripción más adecuada del objeto de estudio con miras a su simulación y evaluación técnica, económica y ambiental. De esta manera, se reducen los riesgos que pueden surgir cuando se emplean paquetes comerciales de simulación relacionados con la obtención de resultados numéricos que no coinciden necesariamente con la naturaleza de los fenómenos estudiados. Adicionalmente, una correcta descripción de las diferentes etapas del proceso global

basada en el modelamiento y simulación de las mismas, permite la definición de unos casos base que sean adecuados para los procedimientos de generación sistemática de alternativas en el marco del enfoque de descomposición jerárquica.

De otro lado, el enfoque orientado a ecuaciones de la estrategia de síntesis basada en optimización, requiere de modelos con un nivel de detalle adecuado que tengan en cuenta a su vez las principales características del sistema estudiado. Así, la confiabilidad y robustez de la solución del problema de MINLP que se obtenga se verá aumentada y con ellas, la certidumbre de que una formulación mediante programación matemática de los procedimientos de diseño de procesos, proporciona una valiosa información sobre la estructura o estructuras del sistema con mejores indicadores de desempeño.

Las tareas realizadas en el contexto del análisis de procesos condujeron al desarrollo de un modelo riguroso de co-fermentación extractiva, lo mismo que a la implementación de un método corto basado en los principios de la termodinámica topológica para la determinación de las condiciones factibles de operación de este proceso. Asimismo se modificó un modelo de pervaporación basado en la teoría de difusión-solución para calcular la efectividad del proceso de deshidratación de etanol empleando esta operación unitaria no convencional así como para determinar sus principales indicadores económicos. También se analizó un proceso integrado basada en el acoplamiento de la pervaporación a la SFS de celulosa el cual demostró la reducción del efecto de inhibición por etanol del crecimiento celular pero no mostró incrementos drásticos de la productividad global. De otro lado, el análisis mediante simulación de cuatro diferentes métodos de deshidratación apuntó a la adsorción con tamices moleculares como la tecnología de mayor efectividad y mejor desempeño desde el punto de vista energético y de calidad del producto obtenido.

## 6.11. Referencias

1. Aiba S., Shoda M., Nagatani M. (1968). Kinetics of product inhibition in alcohol fermentation. *Biotechnology and Bioengineering*, 10: 845-864.
2. Birol G., Doruker P., Kirdar B., Önsan Z.I., Ülgen K.Ö. (1998). Mathematical description of ethanol fermentation by immobilised *Saccharomyces cerevisiae*. *Process Biochemistry*, 33(7): 763-771.
3. Luong J.H.T. (1985). Kinetics of ethanol inhibition in alcohol fermentation. *Biotechnology and Bioengineering*, 27: 280-285.
4. Lee J.M., Pollard J.F., Couman G.A. (1983). Ethanol fermentation with cell recycling: Computer simulation. *Biotechnology and Bioengineering*, 25(2): 497-511.
5. 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.
6. Garro O.A., Rodriguez E., Roberto P.U., Callieri D.A.S. (1995). Mathematical modelling of the alcoholic fermentation of glucose by *Zymomonas mobilis*. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 63(4): 367-373.

7. 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.
8. Veeramallu U., Agrawal P. (1990). A structured kinetic model for *Zymomonas mobilis* ATCC10988. *Biotechnology and Bioengineering*, 36(7): 694-704.
9. Monod J. (1949). The growth of bacterial cultures. *Annual Review of Microbiology*, 3: 371-394.
10. 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.
11. 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.
12. 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.
13. Kadam K.L., Rydholm E.C., McMillan J.D. (2004). Development and validation of a kinetic model for enzymatic saccharification of lignocellulosic biomass. *Biotechnology Progress*, 20: 698-705.
14. Bernardez T.D., Lyford K., Hogsett D.A., Lynd L.R. (1993). Adsorption of *Clostridium thermocellum* cellulases onto pretreated mixed hardwood, avicel, and lignin. *Biotechnology and Bioengineering*, 42: 899-907.
15. Meunier-Goddik L., Penner M.H. (1999). Enzyme-catalyzed saccharification of model celluloses in the presence of lignacious residues. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 47: 346-351.
16. Philippidis G.P., Hatzis C. (1997). Biochemical engineering analysis of critical process factors in the biomass-to-ethanol technology. *Biotechnology Progress*, 13: 222-231.
17. Philippidis G.P., Smith T.K., Wyman C.E. (1993). Study of the enzymatic hydrolysis of cellulose for production of fuel ethanol by the simultaneous saccharification and fermentation process. *Biotechnology and Bioengineering*, 41: 846-853.
18. South C.R., Hogsett D.A.L., Lynd L.R. (1995). Modeling simultaneous saccharification and fermentation of lignocellulose to ethanol in batch and continuous reactors. *Enzyme and Microbial Technology*, 17: 797-803.
19. South C.R., Hogsett D.A., Lynd L.R. (1993). Continuous fermentation of cellulosic biomass to ethanol. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 39/40: 587-600.
20. Gyamerah M., Glover J. (1996). Production of ethanol by continuous fermentation and liquid-liquid extraction. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 66: 145-152.
21. Kollerup F., Daugulis A.J. (1985). A mathematical model for ethanol production by extractive fermentation in a continuous stirred tank fermentor. *Biotechnology and Bioengineering*, 27: 1335-1346.
22. Kirbaşlar Ş.İ., Çehreli S., Üstün D., Keskinocak E. (2001). Equilibrium data on water-ethanol-1-dodecanol ternary system. *Turkish Journal of Engineering and Environmental Sciences*, 25: 111-115.
23. Pisarenko Y.A., Serafimov L.A., Cardona C.A., Efremov D.L., Shuwalov A.S. (2001). Reactive distillation design: Analysis of the process statics. *Reviews in Chemical Engineering*, 17(4): 253-325.
24. Tsuyumoto M., Akita K., Teramoto A. (1995). Pervaporative transport of aqueous ethanol: Dependence of permeation rates on ethanol concentration and permeate side pressures. *Desalination*, 103: 211-222.
25. Cardona C.A., Gallego L.C., Solano P.A. (2007). *Introducción a las Operaciones de Separación no Convencionales*. Manizales: Universidad Nacional de Colombia. 255 p.
26. Seader J.D., Henley E.J. (1998). *Separation Process Principles*. New York: John Wiley & Sons. 886 p.
27. Tsuyomoto M., Teramoto A., Mearns P. (1997). Dehydration of ethanol on a pilot plant scale, using a new type of hollow-fiber membrane. *Journal of Membrane Science*, 133: 83-94.
28. Renon H., Prausnitz J.M. (1968). Local composition in thermodynamic excess functions for liquid mixtures. *AIChE Journal*, 14: 135-144.
29. Reid R.C., Prausnitz J.M., Poling B.E. (1987). *The Properties of Gases and Liquids*. New York: McGraw-Hill. 741 p.
30. Reklaitis G.V. (1995). *Balances de Materia y Energía*. México: McGraw-Hill. 649 p.
31. Nomura M., Bin T., Nakao S. (2002). Selective ethanol extraction from fermentation broth using a silicalite membrane. *Separation and Purification Technology*, 27: 59-66.

32. Wooley R., Putsche V. (1996). *Development of an ASPEN PLUS physical property database for biofuels components*. Report NREL/MP-425-20685. Golden, CO, USA: National Renewable Energy Laboratory. 38 p.
33. 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.
34. Chianese A., Zinamosca F. (1990). Ethanol dehydration by azeotropic distillation with a mixed-solvent entrainer. *The Chemical Engineering Journal*, 43: 59-65.
35. Luyben W. (2006). Control of a multiunit heterogeneous azeotropic distillation process. *AIChE Journal*, 52(2): 623-637.
36. 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.
37. 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.
38. Banat F., Abu Al-Rub F., Simandl J. (2000). Analysis of vapor-liquid equilibrium of ethanol-water system via headspace gas chromatography : effect of molecular sieves. *Separation and Purification Technology*, 18: 111-118.
39. Carmo M.J., Gubulin J.C. (2002). Ethanol-water separation in the PSA process. *Adsorption*, 8: 235-248.
40. Kulvaranon S., Findley M.E., Liapis A.I. (1990). Increased separation by variable-temperature stepwise desorption in multicomponent adsorption processes. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 29: 106-115.
41. Furukawa S., Goda K., Zhang Y., Nitta T. (2004). Molecular simulation study on adsorption and diffusion behavior of ethanol/water molecules in NaA zeolite crystal. *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 37(1): 67-74.
42. Guan J., Hu X. (2003). Simulation and analysis of pressure swing adsorption: ethanol drying process by the electric analogue. *Separation and Purification Technology*, 31: 31-35.
43. Meirelles A., Weiss S., Herfurth H. (1992). Ethanol dehydration by extractive distillation. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 53: 181-188.

## **7. Síntesis de Procesos basada en Conocimiento**

La estrategia general que aplicó para la síntesis de procesos basada en conocimiento se relacionó en la Sección 5.2. En la presente tesis se empleó un enfoque de generación sistemática de alternativas para la producción de alcohol carburante mediante la aplicación de un método de descomposición jerárquica en seis niveles. Mediante este enfoque se desarrolló la estrategia de síntesis basada en conocimiento para los tres tipos de materias primas colombianas tratadas en la esta disertación. Esta estrategia se presenta en forma detallada para la caña de azúcar y en forma resumida para las otras dos materias primas (bagazo de caña y yuca).

### **7.1. Descomposición Jerárquica para la Síntesis de Procesos de Producción de Etanol a partir de Caña de Azúcar**

#### **7.1.1. Niveles 1 y 2 del Procedimiento de Síntesis**

Se analizó en primer lugar el proceso de obtención de alcohol carburante a partir de la caña de azúcar considerando una destilería autónoma, es decir, se parte de la molienda de la caña para obtener el jugo que será fermentado. Uno de los principales aspectos a tener en cuenta para realizar la evaluación de las alternativas es la capacidad de la planta de producción cuyo proceso se está diseñando a nivel conceptual. La producción requerida de la planta de producción de etanol se fijó en 250.000 L/d considerando que en el caso de Colombia la capacidad de las destilerías en operación está entre 100.000 y 300.000 L/d de etanol. Se tuvo en cuenta que la planta de producción de etanol a partir de caña fuera autónoma, es decir, que no estuviera localizada al lado de un ingenio azucarero, a fin de reflejar las características de los futuros proyectos de producción de etanol en el país.

El primer nivel jerárquico del proceso de descomposición jerárquica (procesos por lotes vs. procesos continuos) comprende la definición del régimen temporal del proceso, el cual viene determinado por el proceso de fermentación. En este punto se consideraron las alternativas relacionadas con el tipo de cultivo: por lotes, por lotes alimentados, por lotes repetidos, continuo. Para la gran mayoría de procesos de fermentación industriales, la operación continua no es posible. Afortunadamente este no es el caso de la producción de etanol. Como se había anotado en la Sección 2.2.2, la productividad de los cultivos continuos de etanol es mayor que la de los procesos por lotes (ver Tabla 2.4). Considerando la madurez relativa del cultivo continuo para la producción de etanol y de acuerdo a la capacidad seleccionada de la planta, se escogió el régimen continuo para el procedimiento de síntesis. Se descartan por tanto las alternativas de régimen por lotes, por lotes

alimentados y por lotes repetidos. Se seleccionaron las levaduras de la especie *Saccharomyces cerevisiae* como microorganismo de proceso.

En este primer nivel de análisis se calcula la utilidad bruta del proceso la cual consiste en la diferencia entre los ingresos por la venta del producto y los costos de la materia prima. En este caso, partiendo de un precio del producto final de US\$0,59/L de etanol anhidro (precio promedio de acuerdo a la cotización oficial en Colombia), y de un costo de la caña de azúcar de US\$0,0124 (precio suministrado por la entidad gremial que agrupa a los productores de caña, Procaña), se puede obtener una utilidad bruta de US\$35.389.286/año considerando un rendimiento de etanol de 77 L/ton de caña [1]. Estos datos señalan que el proceso puede ser rentable como evidentemente lo indica la producción actual de alcohol carburante en Colombia. Este valor se toma como el indicador de evaluación en este nivel de análisis (en este caso, el potencial económico).

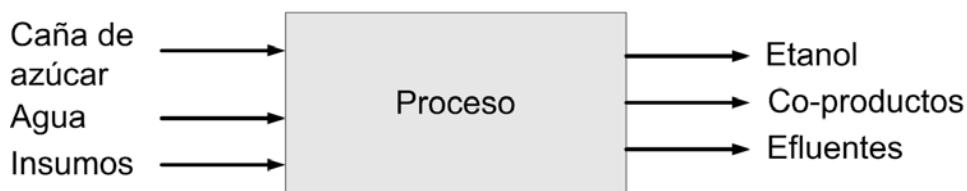


Figura 7.1. Estructura de entrada-salida del proceso de obtención de etanol a partir de caña de azúcar (nivel 2 del procedimiento de descomposición).

El segundo nivel del procedimiento de síntesis de proceso corresponde a la estructura de entrada-salida del proceso. Para el establecimiento de esta estructura se deben esclarecer aspectos como la necesidad de purificar las corrientes de alimentación de la etapa de transformación biológica. La caña de azúcar contiene una gran cantidad de impurezas que provienen en su mayor parte de residuos de tierra incorporados durante el corte y el levante. Adicionalmente se requiere el acondicionamiento de la materia prima para su fermentación en forma de un medio líquido. Para ello se necesita de la molienda de la caña con el fin de obtener el jugo de caña y el bagazo, uno de los subproductos del proceso. Como caso base se considera el tratamiento térmico del jugo de caña con ácido sulfúrico y otras sustancias requeridas para la clarificación y ajuste del pH, lo que favorece a su vez la hidrólisis de la sacarosa del jugo en dos azúcares fermentables por las levaduras: glucosa y fructosa. Como resultado de este tratamiento, se obtiene un jugo de caña clarificado apto para la etapa de fermentación y un subproducto sólido, la cachaza, compuesto por fibra, cenizas, proteína e impurezas. La opción alternativa consiste en no procesar las impurezas, pero se descarta debido a que la presencia de estas sustancias influye directamente sobre el metabolismo de los microorganismos reduciendo su velocidad de crecimiento y, por consiguiente, la tasa de producción de etanol. De esta manera, la estructura de entrada-salida del proceso tiene la forma observada en la Figura 7.1.

### 7.1.2. Nivel 3: Síntesis del Sistema de Reacción

Una vez se define la estructura de entrada-salida, se analiza el sistema de reacción, el cual corresponde a la estructura de reciclos de acuerdo a la terminología original de Douglas; precisamente el reciclaje de las corrientes tiene una influencia directa en la etapa de reacción y de ahí el nombre de este nivel. Para especificar el sistema de reacción se debe definir cuántos biorreactores se requieren para la transformación biológica y si es necesaria una operación de separación entre ellos. El caso base que se toma en este nivel se fundamentó en un proceso que incluyó la molienda de la caña de azúcar, el acondicionamiento del jugo resultante, su esterilización y el proceso de fermentación continua llevado a cabo en un biorreactor. Como corrientes de salida de esta configuración se obtuvieron el caldo de cultivo fermentado, el bagazo de caña y la cachaza. Estas últimas dos corrientes se consideraron como corrientes de residuo del proceso en este nivel jerárquico. El caldo se somete a las etapas de separación y purificación para obtener el alcohol carburante, por lo que se tuvo en cuenta la generación de una corriente genérica de efluentes conforme se observa en la Figura 7.2.

El análisis del proceso de fermentación se basó en el modelo cinético de Lee *et al.* [2] reportado por Tsuji *et al.* [3] para levaduras de la especie *Saccharomyces cerevisiae*. El modelo se implementó en el simulador Aspen Plus mediante una interfaz en Excel. Los datos obtenidos para el esquema de la Figura 7.2 arrojan un consumo de energía térmica (vapor) para los procesos de clarificación, acondicionamiento y esterilización del jugo de caña de 37.051 MJ/h. Durante la fermentación se requiere un enfriamiento constante del medio de cultivo a fin de mantener la temperatura en un nivel de 31°C. En este nivel se tuvo en cuenta una eficiencia del sistema de separación del 99,929% el cual se tomó de simulaciones preliminares previas, así como de información secundaria. La concentración de etanol en el efluente del fermentador fue de 66,91 g/L para un tiempo de residencia de 24 h. Los datos obtenidos del balance de materia y energía realizado por el simulador sirvieron de punto de partida para la evaluación tecno-económica empleando el paquete Aspen Icarus Process Evaluator. El valor del criterio de comparación de la eficiencia tecno-económica de esta configuración (el valor presente neto, NPV) fue de US\$55.118.007, el cual sirvió como base para los cálculos del puntaje económico de este diagrama de proceso evaluado como proyecto de inversión. Cabe destacar el gran volumen del biorreactor empleado en este esquema, lo que conlleva a la implementación de dos fermentadores en paralelo cada uno con una capacidad de 1.560 m<sup>3</sup>. Estos grandes volúmenes aumentan los costos de capital disminuyendo, por tanto, el NPV a 10 años (ver Tabla 7.1). En calidad de criterio técnico de comparación se definió la productividad de etanol en la fermentación, aunque para efectos de selección de las alternativas tecnológicas se utilizó el criterio AHP basado en el enfoque del proceso analítico jerárquico (ver Capítulo 5). Lo anterior, asumiendo que un mejor desempeño técnico de una configuración (consumo energético, rendimiento, productividad) influye directamente en el desempeño económico-financiero de la misma, lo cual se ve reflejado en su NPV.

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).

Configuración	Productividad, g.L <sup>-1</sup> .h <sup>-1</sup>	NPV, US\$	Pecn	PEI, PEI/kg	Pamb	AHP
Caso base	2,78	55.118.007	0,074	4,083	0,000	0,06040
Alternativa 1	5,45	57.361.215	0,139	4,070	0,003	0,11471
Alternativa 2	7,42	57.279.410	0,137	4,067	0,004	0,11289
Alternativa 3	6,69	58.516.779	0,173	4,024	0,015	0,14452
Alternativa 4	9,41	77.231.975	0,719	3,682	0,104	0,60851

Caso base: Molienda de caña, acondicionamiento de jugo, clarificación de jugo, esterilización de jugo, un biorreactor continuo, *S. cerevisiae* (ver Figura 7.2). Alternativa 1: Caso base pero con recirculación de biomasa celular (fracción de purga de células: 0,3). Alternativa 2: Dos fermentadores tipo CSTR en serie con recirculación de células. Alternativa 3: Tres fermentadores tipo CSTR en serie con recirculación de células. Alternativa 4: Basada en la alternativa 2 pero empleando *Z. mobilis* como microorganismo de proceso.

El árbol de síntesis en el nivel 3 se inicia con el estudio de una configuración alternativa que implica la recirculación de la biomasa celular recuperada del caldo de cultivo mediante centrifugación al biorreactor. Esta alternativa y las siguientes, consideraron una alimentación idéntica de caña al proceso (146.309 kg/h) suficiente para una producción de etanol anhidro mayor o igual a 250.000 L/d. La producción final de alcohol carburante varió considerablemente en dependencia de la eficiencia del proceso de conversión, de ahí la importancia de la evaluación de las diferentes alternativas. Con la recirculación se logra aumentar la concentración celular en el caldo de cultivo durante la fermentación lo que implica una reducción en el tiempo de proceso. De acuerdo a un análisis de sensibilidad preliminar, se opta por recircular el 70% de las levaduras al fermentador, es decir, la fracción de purga de células que salen con el caldo de cultivo hacia la etapa de separación es de 0,3. Este método de aumento de la productividad de etanol ha sido reportado en diferentes fuentes, incluyendo patentes [3-6].

Los resultados obtenidos para esta primera alternativa mostraron la posibilidad de reducir el tiempo de residencia en el fermentador a 12 h alcanzando concentraciones celulares de 10,7 g/L y de etanol similares a las del caso base. De esta manera se aumenta la productividad del cultivo de 2,78 a 5,45 g.L<sup>-1</sup>.h<sup>-1</sup>. El rendimiento del proceso sigue siendo el mismo, el cual viene definido por la cinética del microorganismo, es decir, por su desempeño metabólico. El aumento de la productividad implicó la disminución del tamaño del fermentador lo que conllevó a la reducción de los costos de capital y de operación (el incremento en el consumo energético de la operación de centrifugación se compensó con la reducción de los costos operativos y de depreciación de los tanques de cultivo). Lo anterior permitió el aumento del NPV en un 4,06% (ver Tabla 7.1). Por su parte, el consumo de energía eléctrica se consideró en forma rigurosa durante los cálculos del NPV.



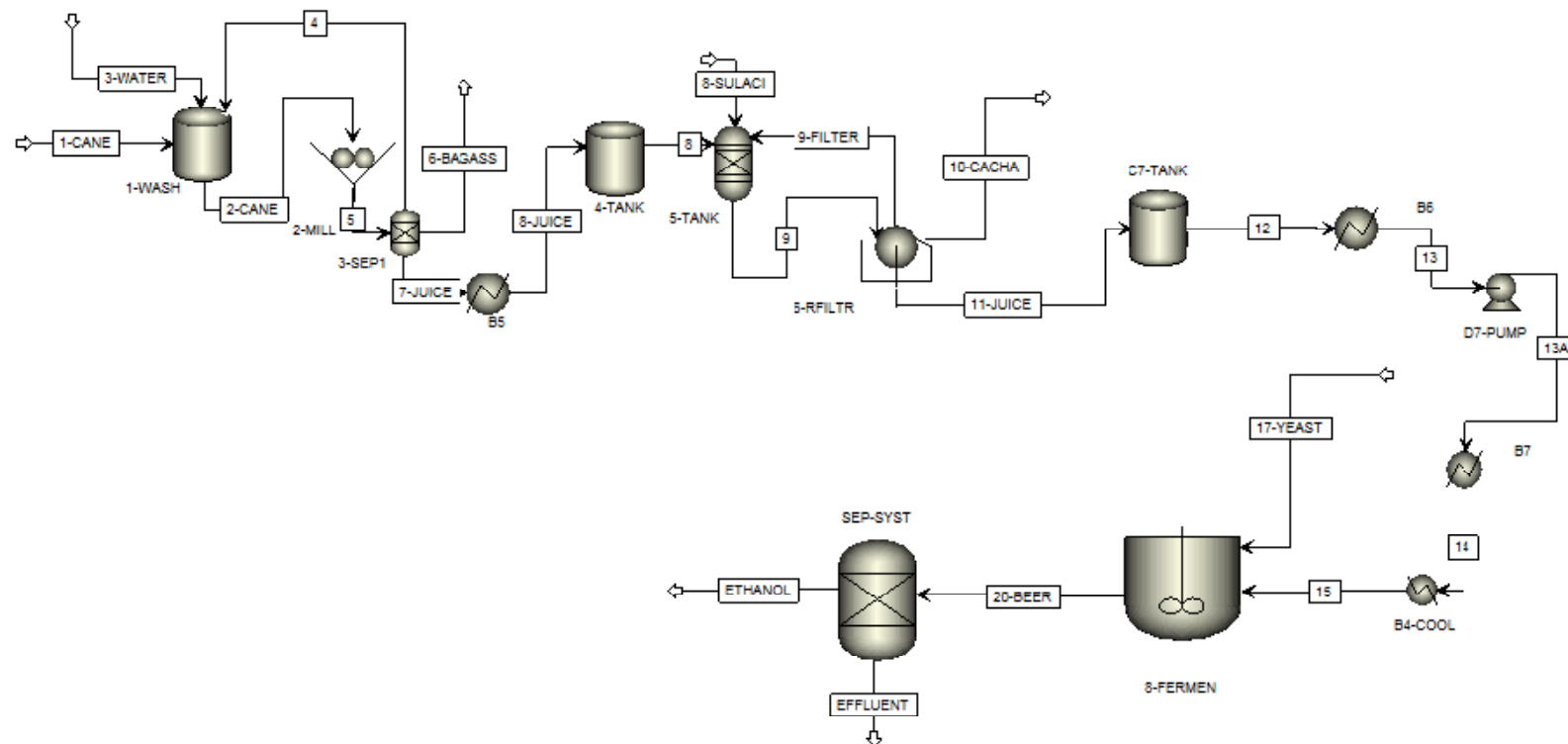


Figura 7.2. Configuración inicial (caso base) en el nivel 3 del procedimiento de síntesis (sistema de reacción). *Unidades de proceso:* 1-WASH: tanque de lavado de caña. 2-MILL: molinos de caña. 3-SEP1: separador de bagazo con recirculación de líquido al tanque de lavado. B5: calentador. 4-TANK: tanque de almacenamiento de jugo crudo. 5-TANK: tanque para la adición de ácido e insumos para la clarificación del jugo. 6-RFILTR: filtro giratorio al vacío para clarificación de jugo y remoción de cachaza. C7-TANK: tanque de jugo clarificado. B6: calentador. D7-PUMP: bomba. B7: intercambiador de calor para la esterilización del jugo clarificado. B4-COOL: enfriador de jugo. 8-FERMENT: fermentador. SEP-SYST: sistema genérico de separación. *Principales corrientes:* 1-CANE: caña de azúcar. 3-WATER: agua. 6-BAGASS: bagazo. 8-SULACI: ácido sulfúrico. 10-CACHA: cachaza. 17-YEAST: levaduras. EFFLUENT: efluentes del sistema de separación. ETHANOL: etanol anhidro.

La alternativa 2 en este nivel del procedimiento jerárquico correspondió a un sistema de dos biorreactores tipo CSTR en serie. Como la alternativa 1 demostró un mejor desempeño que el caso base, se decidió incluir la recirculación de células (con una fracción de purga de 0,3) en esta segunda alternativa. La pertinencia de la configuración en serie viene dada por el hecho de que en un solo tanque la concentración de etanol es constante en el tiempo (bajo condiciones de estado estacionario) lo que puede inhibir el crecimiento celular. Esta inhibición viene expresada para el cultivo de levaduras por la ecuación (6.1). En forma similar, concentraciones elevadas de azúcares en la corriente de alimentación pueden conducir a la aparición de un efecto de inhibición por sustrato (represión catabólica). En un sistema en cascada, la concentración de etanol en el primer tanque es menor que la de los siguientes, lo que favorece la reproducción celular. Sólo en el último fermentador la concentración de etanol es relativamente elevada, pero la concentración de los azúcares es mínima. En este caso, se simuló la recirculación de células del efluente del segundo reactor a la alimentación del primero. Los resultados obtenidos para un sistema de dos etapas evidenciaron la posibilidad de alcanzar una concentración celular satisfactoria con tiempos de residencia notablemente inferiores. Si el comportamiento predicho por las expresiones cinéticas empleadas (ver Capítulo 6) se verifica en la práctica, es posible entonces reducir el tiempo de residencia en cada reactor a 4,5 h, lo que implica una productividad global del sistema de fermentación de  $7,42 \text{ g.L}^{-1}.\text{h}^{-1}$  de etanol. Este desempeño permitió aumentar el valor calculado del NPV (ver Tabla 7.1). La tercera alternativa consistió en un sistema en cascada con tres etapas y recirculación de células. En este caso, se empleó un tiempo de residencia de 3,3 h en cada biorreactor, lo que derivó en una productividad global inferior a la alternativa 2. Sin embargo, la evaluación económica arrojó un mejor desempeño por cuenta del efecto conjunto de concentraciones de etanol ligeramente mayores y tamaños menores de los fermentadores.

Las configuraciones analizadas anteriormente basadas en el empleo de *S. cerevisiae* y de caña de azúcar ya han sido probadas ampliamente en la industria, sobretodo en el caso de procesos por lotes o semicontinuos. Las plantas modernas de producción de alcohol carburante de gran escala aprovechan las ventajas del régimen continuo, entre ellas, el aumento de la productividad volumétrica de etanol. Sin embargo, desde hace varios años se viene investigando la producción de etanol con la bacteria *Zymomonas mobilis* la cual ha demostrado un mayor rendimiento de etanol, pero que presenta ciertas desventajas que han limitado su aplicación industrial como se mencionó en la Sección 2.2.1. Por ello representó interés evaluar en el procedimiento de síntesis de procesos la producción de alcohol carburante con *Z. mobilis* a partir de caña de azúcar. Para ello se escogieron las expresiones cinéticas de Garro *et al.* [7] que han sido referenciadas por diferentes autores [8]. Se asumió que la cepa del microorganismo utilizado no presenta las desventajas relacionadas con el cultivo de esta bacteria en medios ricos en fructosa, aunque se modificó la expresión de la velocidad de crecimiento celular de la bacteria a partir de fructosa a fin de describir un ritmo diferente de consumo de este monosacárido con respecto al de la glucosa. De hecho, se empleó un modelo de co-fermentación para glucosa y fructosa que diera cuenta del proceso de

cultivo a partir de jugo de caña. De esta manera, la alternativa 4 en el tercer nivel del proceso de síntesis contempló el empleo de la bacteria *Z. mobilis* en un sistema de cascada de dos CSTR en serie con recirculación de células. De la viabilidad de la recirculación de esta bacteria en el marco de una fermentación alcohólica da cuenta la patente de Rogers *et al.* [6], los cuales sin embargo no reportan la fracción de purga de células empleada. Los resultados obtenidos mostraron que, para el modelo cinético empleado, las concentraciones de etanol y las productividades son mayores que para el proceso con levaduras como se muestra en la Tabla 7.1. Este hecho hace que el desempeño económico-financiero de un proyecto basado en esta configuración sea asimismo mayor.

En la Figura 7.3 se observa la comparación de las cinco configuraciones analizadas en el nivel 3 del proceso jerárquico de síntesis en función de sus impactos ambientales potenciales (PEI) por categorías de impacto ambiental. Es evidente que los procesos de producción de etanol tienen un mayor impacto sobre el medio circundante al lugar donde se llevan a cabo, en comparación con sus impactos globales atmosféricos. En particular, el mayor efecto se da por el potencial de toxicidad humana por ingestión y por el de toxicidad terrestre. En contraste, el efecto sobre la capa de ozono (ODP) es prácticamente inexistente. El menor impacto relativo del proceso basado en la alternativa 4 se debe al hecho de que al producirse más etanol por unidad de materia prima, el impacto por kilogramo de alcohol carburante obtenido es menor. Sin embargo en términos absolutos (PEI/h), los impactos son aproximadamente iguales. Esto se relaciona con el hecho que el sistema de separación no se analiza en este nivel jerárquico, por lo que los efluentes de las alternativas son prácticamente los mismos.

Las categorías de impacto se agregan en un único indicador de desempeño ambiental, el cual en este caso es el impacto ambiental potencial de salida por kilogramo de producto obtenido (en unidades de PEI/kg). La unificación de los valores de las categorías de impacto se realiza mediante la suma ponderada de los PEI de cada categoría empleando factores de peso seleccionados de acuerdo al criterio del evaluador. En esta tesis, se decidió asignar el mayor factor de peso (10,0) a las cuatro categorías de impacto toxicológicas locales en comparación con las cuatro restantes categorías atmosféricas (que tuvieron un factor de peso de 2,5). De esta manera se le da una mayor importancia al efecto directo que pudiera tener una planta de producción de etanol basada en cada alternativa sobre su entorno circundante, por ejemplo, sobre los terrenos aledaños, los cursos de agua naturales de los alrededores, el personal que trabaja en la planta y la fauna y flora que pudiera tener contacto directo con las instalaciones.

Los valores agregados del indicador de desempeño ambiental para cada configuración se muestran en la Tabla 7.1. Debido a la mayor cantidad de etanol producido en el proceso basado en la alternativa 4 como resultado del uso de *Z. mobilis*, el indicador específico por unidad de producto es menor, lo que identifica a esta configuración como la más amigable con el medio ambiente. La normalización de los valores de PEI para las diferentes alternativas se hizo de tal manera que los

procesos con mejor desempeño ambiental (menores PEI) tuvieran un mayor valor del puntaje ambiental  $P_{amb}$ . Por ello, la ecuación (5.2) también se aplicó en el caso de los PEI por unidad de producto en las configuraciones.

Results graph screen

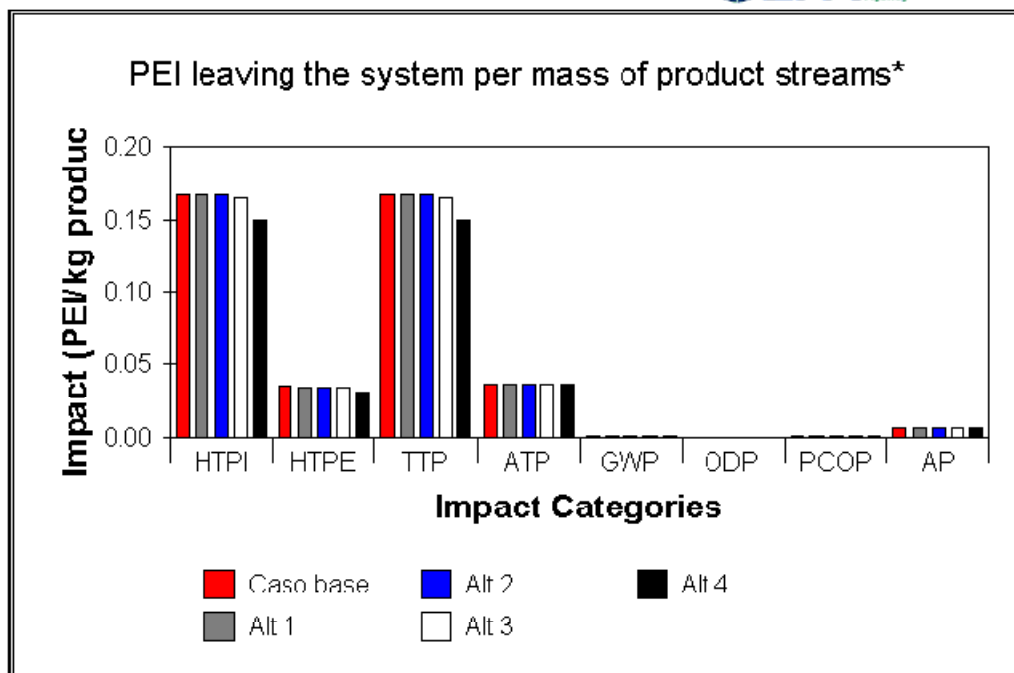


Figura 7.3. Impactos ambientales potenciales de salida por masa de producto (etanol anhidro) para cinco configuraciones del proceso de producción de alcohol carburante en el nivel 3 del procedimiento de síntesis de acuerdo a diferentes categorías de impacto. *Categorías toxicológicas locales*: HTPI – potencial de toxicidad humana por ingestión, HTPE – potencial de toxicidad humana por inhalación o exposición dérmica, TTP – potencial de toxicidad terrestre, ATP – potencial de toxicidad acuática. *Categorías atmosféricas globales*: GWP – potencial de calentamiento global, ODP – potencial de empobrecimiento de la capa de ozono, PCOP – potencial de oxidación fotoquímica o formación de *smog*, AP – potencial de acidificación o de lluvia ácida. La descripción breve de las alternativas se da en el pie de la Tabla 7.1.

La evaluación del desempeño tecno-económico y ambiental del caso base y las alternativas estudiadas se realizó con ayuda del indicador AHP basado en el proceso jerárquico analítico (ver Sección 5.4). Como resultado del tercer nivel del procedimiento de síntesis de procesos a partir de caña de azúcar, se escogió la alternativa 4 como la de mejor desempeño por lo que ésta se convierte en el caso base del siguiente nivel jerárquico de acuerdo al enfoque de *primero a lo ancho* para la evaluación del árbol de síntesis. En la Figura 7.4 se observa en forma esquemática esta configuración.

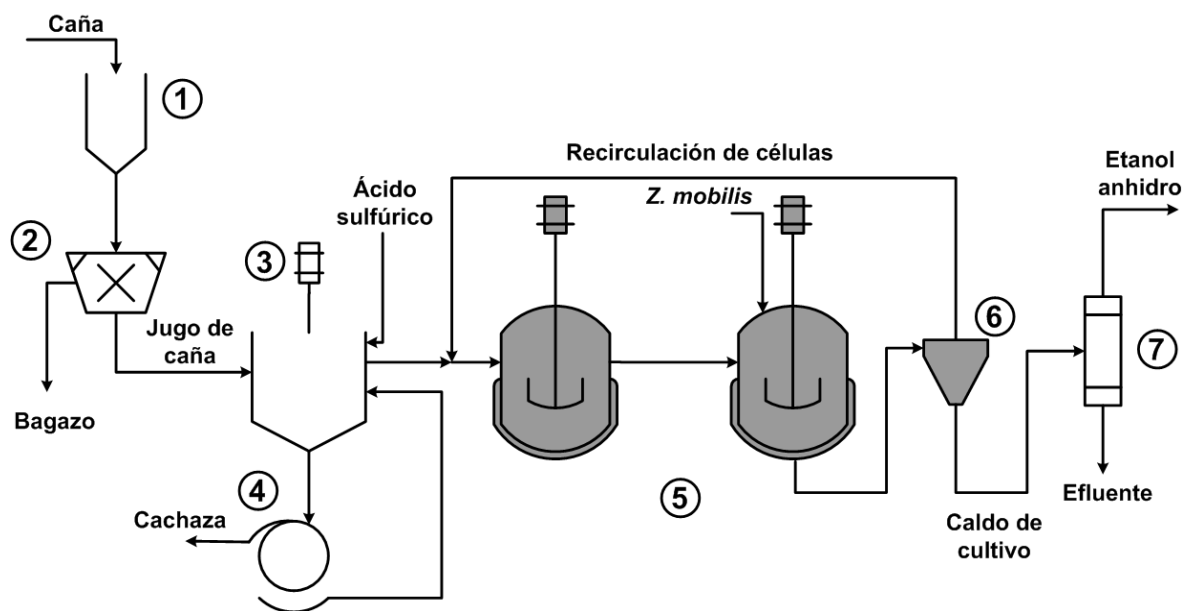


Figura 7.4. Configuración con mejor desempeño en el nivel 3 (sistema de reacción). 1. Tanque de lavado. 2. Molino. 3. Clarificador. 4. Filtro de tambor giratorio. 5. Sistema de fermentación (cascada de dos CSTR en serie). 6. Centrífuga. 7. Sistema genérico de separación.

### 7.1.3. Nivel 4: Sistema de Separación

El siguiente nivel jerárquico comprende la síntesis del sistema de separación. Para llevar a cabo este proceso de síntesis se requiere definir la estructura general del sistema de separación que a su vez parte de la definición del tipo de corriente que sale de los biorreactores. El caldo de cultivo contiene sólidos suspendidos dentro de los cuales se pueden considerar las células microbianas. Además durante la fermentación se forman gases que contienen  $\text{CO}_2$ , etanol volatilizado y vapor de agua. Los componentes valiosos de estas corrientes se deben recuperar o recircular lo que determina el tipo y la secuencia de las operaciones unitarias empleadas en el sistema de separación. En general se puede considerar un sistema de separación de líquidos, de gases, e inclusive de sólidos, como se ilustra en la Figura 7.5. Se consideró un separador de fases líquido-sólido (centrífuga) con el fin de recuperar las células de levadura que se van a recircular al fermentador. De manera similar se contempló un separador de fases líquido-sólido para separar los sólidos contenidos en las vinazas de parte del agua. El sistema de separación de líquidos permite la separación del etanol anhidro y del agua la cual también se recupera como producto de la evaporación de las vinazas. Adicionalmente existe un sistema de recuperación de vapores de etanol de los gases de salida de la fermentación lo cual evita pérdidas importantes del producto final.

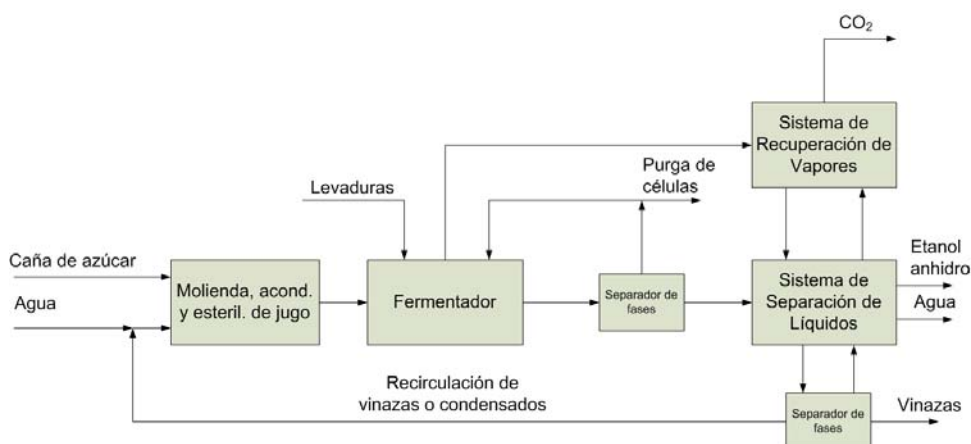


Figura 7.5. Estructura del sistema de reacción y separación para la producción de alcohol carburante a partir de caña de azúcar (nivel 4).

En el Capítulo 6 se presentaron los resultados obtenidos durante el análisis de diferentes esquemas de separación y deshidratación de etanol. Los métodos de deshidratación incluyeron la destilación a vacío, la destilación azeotrópica, la destilación extractiva, la adsorción con tamices moleculares y la pervaporación. Para efectos del procedimiento de síntesis basada en conocimiento, se decidió descartar los dos primeros métodos de deshidratación tanto por consideraciones económicas (torres de destilación de gran tamaño, altos costos energéticos) como ambientales (el benceno usado como arrastrador es altamente tóxico). De forma análoga a como se planteó la síntesis y la evaluación tecno-económica y ambiental de las diferentes alternativas del sistema de separación, se definió un caso base en este nivel jerárquico y se propusieron cuatro alternativas. El caso base consistió en un sistema de pretratamiento de la materia prima igual al caso base del tercer nivel jerárquico (molienda de caña y acondicionamiento y esterilización del jugo), una cascada de dos CSTR para el proceso de fermentación empleando *Z. mobilis* con recirculación de células considerando una fracción de purga de 0,3, un sistema de separación con dos columnas de destilación y un sistema de deshidratación por adsorción con tamices moleculares. Las etapas de separación y deshidratación corresponden a las ilustradas en la Figura 6.20. La alternativa 1 consideró tres etapas para explorar el comportamiento de *Z. mobilis* en este tipo de sistemas, incluyendo la deshidratación por tamices moleculares. La alternativa 2 correspondió a la alternativa 1 pero aplicando como método de deshidratación la destilación extractiva empleando etilenglicol como disolvente (ver Figura 6.18), mientras que la alternativa 3 tuvo en cuenta la deshidratación por pervaporación (ver Figura 6.10). Finalmente, para la estructuración de la alternativa 5 se aplicó el concepto de integración reacción-separación mediante la aplicación del proceso de fermentación extractiva usando *n*-dodecanol como solvente (Figura 6.2) y contemplando como método de deshidratación los tamices moleculares.

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).

Configuración	Consumo energético, MJ/h	NPV, US\$	Pecn	PEI, PEI/kg	Pamb	AHP
Caso base	271.538	76.276.642	0,691	3,742	0,088	0,58284
Alternativa 1	270.821	82.148.494	0,863	3,642	0,114	0,72808
Alternativa 2	342.498	78.864.065	0,767	3,804	0,072	0,64190
Alternativa 3	282.331	52.594.895	0,000	3,580	0,130	0,02345
Alternativa 4	341.414	67.297.041	0,429	3,871	0,055	0,36186

Caso base: Molienda de caña, acondicionamiento de jugo, clarificación de jugo, esterilización de jugo, cascada de dos CSTR en serie con recirculación de células (fracción de purga de biomasa celular: 0,3), *Z. mobilis* como microorganismo de proceso, destilación para concentración y rectificación de etanol y adsorción con tamices moleculares como método de deshidratación. Alternativa 1: Caso base pero con tres etapas de CSTR en serie. Alternativa 2: Basada en la alternativa 1 con destilación extractiva usando etilenglicol como método de deshidratación. Alternativa 3: Basada en la alternativa 1 con deshidratación por pervaporación. Alternativa 4: Basada en la alternativa 1 pero con fermentación extractiva para la remoción *in situ* de etanol; incluye una columna de destilación adicional para la recuperación del solvente (*n*-dodecanol).

Los resultados de la comparación de las configuraciones estudiadas se relacionan en la Tabla 7.2, en donde se puede observar el mejor desempeño de la alternativa 1 tanto en términos económicos como ambientales. En este caso, se empleó el consumo de energía térmica (vapor) de cada configuración como indicador de comparación técnico, siendo la alternativa que contempla la destilación extractiva la de mayores gastos energéticos. La fermentación extractiva mostró indicadores satisfactorios mas no sobresalientes en cuanto al desempeño económico se refiere. Sin embargo, la utilización de un componente adicional (el *n*-dodecanol) conlleva a la disminución de su desempeño ambiental. Cabe anotar que este proceso integrado aún se encuentra en desarrollo, por lo que su implementación requiere una mayor investigación que los procesos de fermentación convencionales. De otro lado, se debe examinar la posibilidad de reciclar las células a fin de corroborar si este enfoque puede aumentar la productividad del proceso como en el caso de las demás alternativas, y si en la práctica es posible realizar tal configuración. El desempeño ambiental de las configuraciones estudiadas por categorías de impacto y por indicador de desempeño ambiental total se puede observar en la Figura 7.6. La mejor configuración sintetizada en este nivel jerárquico se ilustra en la Figura 7.7.

#### 7.1.4. Nivel 5: Sistema de Tratamiento de Efluentes

En este nivel se sintetiza el esquema de tratamiento de efluentes del proceso sintetizado en el nivel jerárquico anterior. Esta configuración incluye un método de deshidratación por tamices moleculares. Como efluentes de la configuración escogida se cuentan la corriente gaseosa que sale

de la torre de absorción empleada como lavador de gases (ver Figura 7.7), la corriente de vinazas que se retira del rehervidor de la columna de concentración, la corriente acuosa de fondos de la columna de rectificación y una pequeña corriente gaseosa de purga de la etapa de adsorción con tamices moleculares. La mayor carga contaminante la tienen las vinazas, por lo que esta corriente es la que requiere de mayor esfuerzo de descontaminación. Adicionalmente, el esquema genera dos residuos sólidos: el bagazo de caña y la cachaza. Este último material es un sub-producto empleado en el proceso de compostaje para la producción de abono orgánico, por lo que se consideró como un producto para su evaluación en el marco del algoritmo WAR. El bagazo se analizó como un desecho en este nivel jerárquico.

## Results graph screen

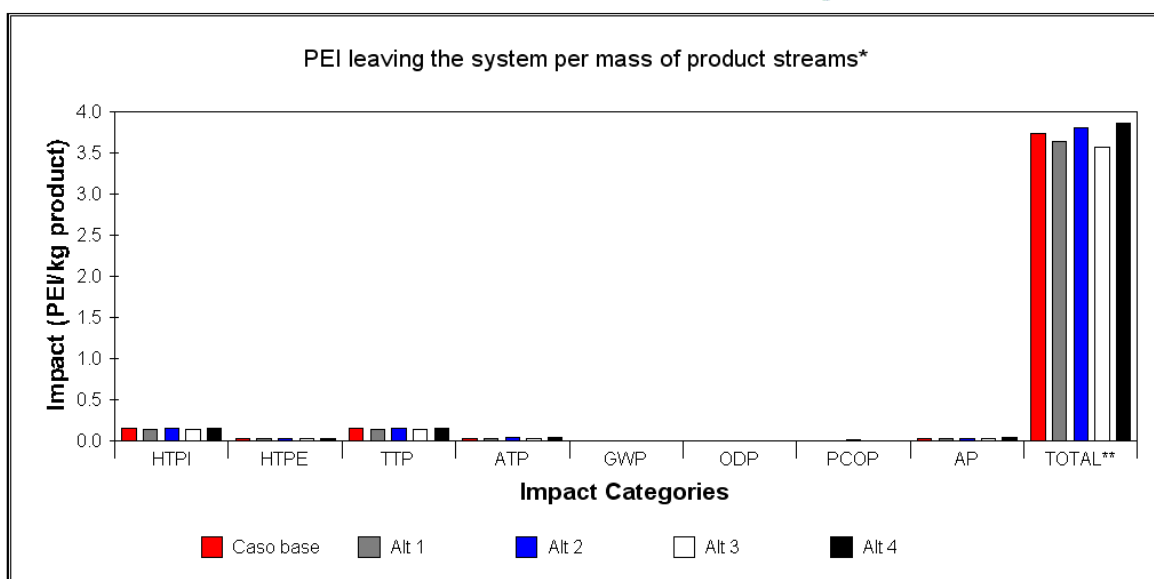


Figura 7.6. Impactos ambientales potenciales de salida por masa de producto (etanol anhidro) para cinco configuraciones del proceso de producción de alcohol carburante en el nivel 4 (sistema de separación) del procedimiento de síntesis de acuerdo a diferentes categorías de impacto. *Categorías toxicológicas locales*: HTPI – potencial de toxicidad humana por ingestión, HTPE – potencial de toxicidad humana por inhalación o exposición dérmica, TTP – potencial de toxicidad terrestre, ATP – potencial de toxicidad acuática. *Categorías atmosféricas globales*: GWP – potencial de calentamiento global, ODP – potencial de empobrecimiento de la capa de ozono, PCOP – potencial de oxidación fotoquímica o formación de *smog*, AP – potencial de acidificación o de lluvia ácida. La descripción breve de las alternativas se da en el pie de la Tabla 7.2.

Como caso base para la continuación del árbol de síntesis se escogió la mejor configuración del nivel 4 empleando como opción de minimización de efluentes la recirculación parcial de las vinazas a la etapa de molienda. De esta manera, se puede reemplazar la casi totalidad del agua fresca empleada para la obtención del jugo de caña. Sin embargo, sólo se puede reemplazar el 30% de las vinazas generadas, lo que implica que una fracción de las mismas se vierte como



descarga líquida. La primera alternativa contempla la evaporación de las vinazas hasta un 55% de sólidos. Esta corriente evaporada se constituye en un co-producto empleado como fertilizante el cual tiene un valor que incide sobre el desempeño económico del proceso, lo mismo que la cachaza. La segunda alternativa combina la recirculación parcial de las vinazas y la evaporación de la fracción no recirculada de las mismas. La tercera alternativa consiste en la incineración de las vinazas evaporadas con lo cual se liberan emisiones gaseosas a la atmósfera, y se obtiene un residuo en forma de polvo de cenizas que puede ser empleado como componente de abonos. Finalmente, la cuarta alternativa es la digestión anaeróbica directa de la corriente de vinazas.

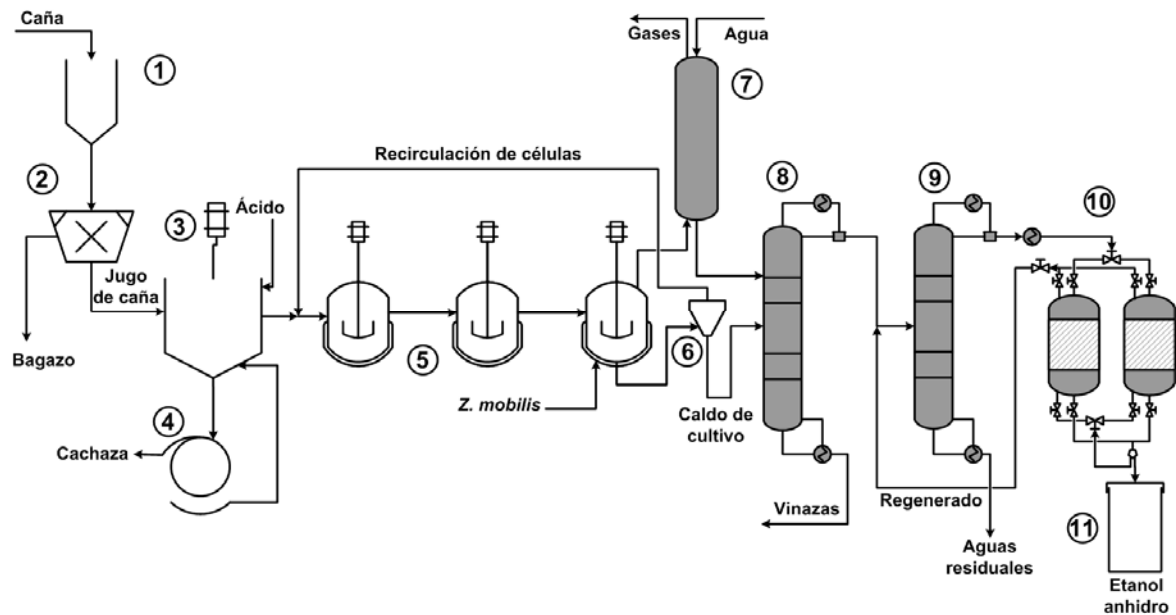


Figura 7.7. Configuración con mejor desempeño en el nivel 4 (sistema de separación). 1. Tanque de lavado. 2. Molino. 3. Clarificador. 4. Filtro de tambor giratorio. 5. Sistema de fermentación (cascada de tres CSTR en serie). 6. Centrífuga. 7. Torre de absorción. 8. Columna de concentración (hasta un 52% de etanol). 9. Columna de rectificación (hasta un 91% de etanol). 10. Tamices moleculares. 11. Tanque de producto.

Los resultados del análisis económico y ambiental del caso base y las alternativas estudiadas se reportan en la Tabla 7.3. Se puede observar cómo la opción de recircular las vinazas en un porcentaje menor y no tratar la fracción mayor de vinazas es la que tiene mejor indicador económico, lo que es lógico ya que las inversiones en la que se incurren son mínimas. Sin embargo esta configuración es inaceptable desde el punto de vista ambiental por lo que se descarta. La mejor opción resultante es la alternativa 1 consistente en la evaporación de las vinazas para convertirlas en un producto de valor agregado (bajo el nombre de Vinaza55) que no genera un impacto ambiental en el sistema de producción ya que lo abandona al comercializarse. Cabe destacar que las diferentes alternativas presentan indicadores económicos muy similares.

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).

Configuración	Consumo energético, MJ/h	NPV, US\$	Pecn	PEI, PEI/kg	Pamb	AHP
Caso base	267.319	86.846.643	1,000	1,385	0,699	0,94576
Alternativa 1	336.126	77.779.077	0,735	1,097	0,773	0,74210
Alternativa 2	309.616	76.885.043	0,709	1,139	0,762	0,71874
Alternativa 3	336.149	75.852.973	0,679	1,435	0,686	0,68023
Alternativa 4	239.750	77.020.451	0,713	1,430	0,687	0,70842

Caso base: Molienda de caña, acondicionamiento de jugo, clarificación de jugo, esterilización de jugo, cascada de tres CSTR en serie con recirculación de células (fracción de purga de biomasa celular: 0,3), *Z. mobilis* como microorganismo de proceso, destilación para concentración de etanol, adsorción con tamices moleculares como método de deshidratación, recirculación parcial de vinazas a la etapa de molienda en un 30% en peso. Alternativa 1: Caso base pero con evaporación de todo el volumen de vinazas hasta una concentración de 55% en sólidos. Alternativa 2: Caso base con recirculación de vinazas en un 30% y evaporación del porcentaje restante. Alternativa 3: Basada en la alternativa 1 pero incinerando las vinazas concentradas. Alternativa 4: Caso base pero sometiendo las vinazas a digestión anaeróbica.

Reviste especial interés la evaluación ambiental de las configuraciones propuestas (ver Figura 7.8). Claramente la mejor alternativa consiste en la evaporación del volumen total de vinazas, la cual se muestra en la Figura 7.9. La recirculación parcial sin ningún tratamiento adicional disminuye la cantidad de vinazas, pero no se evita su descarga directa en el medio ambiente generando alto impacto. La recirculación parcial de vinazas combinada con la evaporación tiene un desempeño ambiental menor al de la evaporación de todas las vinazas. Esto se debe a que los otros efluentes líquidos aumentan su carga de materia orgánica como resultado de la recirculación. De otro lado, aunque la digestión anaeróbica (alternativa 4) reduce el contenido de materia orgánica y genera un producto importante (el biogás), el efluente de este proceso todavía contiene entre un 5 y un 10% de la carga orgánica original de las vinazas, por lo que su desempeño ambiental no es adecuado si no se complementa con otros métodos de tratamiento de efluentes como la digestión aeróbica. La incineración de las vinazas concentradas, por su parte, implica la liberación a la atmósfera de gases contaminantes que pueden generar un impacto significativo. Nótese, por ejemplo, el mayor valor del potencial de acidificación (AP) de esta alternativa en la Figura 7.8.

Results graph screen

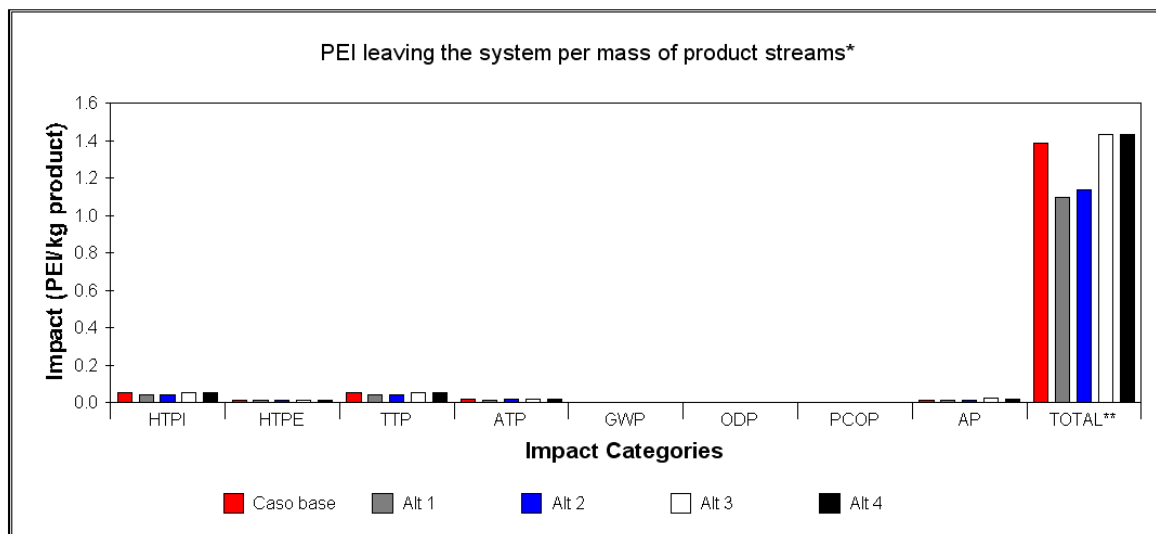


Figura 7.8. Impactos ambientales potenciales de salida por masa de producto (etanol anhidro) para cinco configuraciones del proceso de producción de alcohol carburante en el nivel 5 (tratamiento de efluentes) del procedimiento de síntesis de acuerdo a diferentes categorías de impacto. *Categorías toxicológicas locales*: HTPI – potencial de toxicidad humana por ingestión, HTPE – potencial de toxicidad humana por inhalación o exposición dérmica, TTP – potencial de toxicidad terrestre, ATP – potencial de toxicidad acuática. *Categorías atmosféricas globales*: GWP – potencial de calentamiento global, ODP – potencial de empobrecimiento de la capa de ozono, PCOP – potencial de oxidación fotoquímica o formación de *smog*, AP – potencial de acidificación o de lluvia ácida. La descripción breve de las alternativas se da en el pie de la Tabla 7.3.

### 7.1.5. Nivel 6: Integración de Calor

En este nivel jerárquico se analizan los flujos energéticos del proceso (en particular, los térmicos) determinándose los requerimientos de vapor de proceso, agua de enfriamiento y electricidad del sistema. Con estas demandas se procede a estudiar la posibilidad de utilizar la energía contenida en las corrientes calientes para calentar las corrientes frías en caso de necesidad (integración energética). El caso base correspondió a la configuración donde no se incluye la posibilidad de integrar energéticamente las corrientes de proceso. Se seleccionó la mejor alternativa del nivel jerárquico anterior como caso base, es decir, la evaporación de todo el volumen de vinazas. La alternativa 1 correspondió, en este nivel jerárquico, a una configuración que involucra un sistema de cogeneración (producción combinada de vapor y electricidad) empleando como combustible el bagazo producido en la etapa de molienda de la caña. Este sistema de cogeneración implica altas inversiones representadas en la adquisición e instalación de un sistema de calderas y generadores de electricidad con turbinas. La alternativa 2 contempló la venta del excedente de la electricidad obtenida en los turbogeneradores. Se asumió que el 60% de la energía eléctrica producida se consume dentro de la planta quedando un excedente del 40% que se puede

comercializar en el sistema interconectado nacional. El tercer caso de análisis no se constituye propiamente en una alternativa de proceso, sino que consiste en la misma alternativa 2, pero sin tener en cuenta las emisiones de dióxido de carbono liberadas a la atmósfera durante la combustión del bagazo. Esta consideración se hace para evidenciar el hecho de que durante todo el ciclo de vida del proceso en la escala de tiempo actual, el  $\text{CO}_2$  liberado a la atmósfera fue fijado previamente por las plantaciones durante el crecimiento de la caña. Este hecho implica un balance neto de  $\text{CO}_2$  nulo, en contraste con la utilización de combustibles fósiles como el gas natural, el petróleo o el carbón, que liberan a la atmósfera el  $\text{CO}_2$  fijado por las plantas principalmente durante el período carbonífero (hace 299-350 millones de años); por ello la combustión de estos materiales conlleva al aumento efectivo del contenido de  $\text{CO}_2$  en la atmósfera, un gas con efecto invernadero que causa un importante impacto ambiental de carácter global.

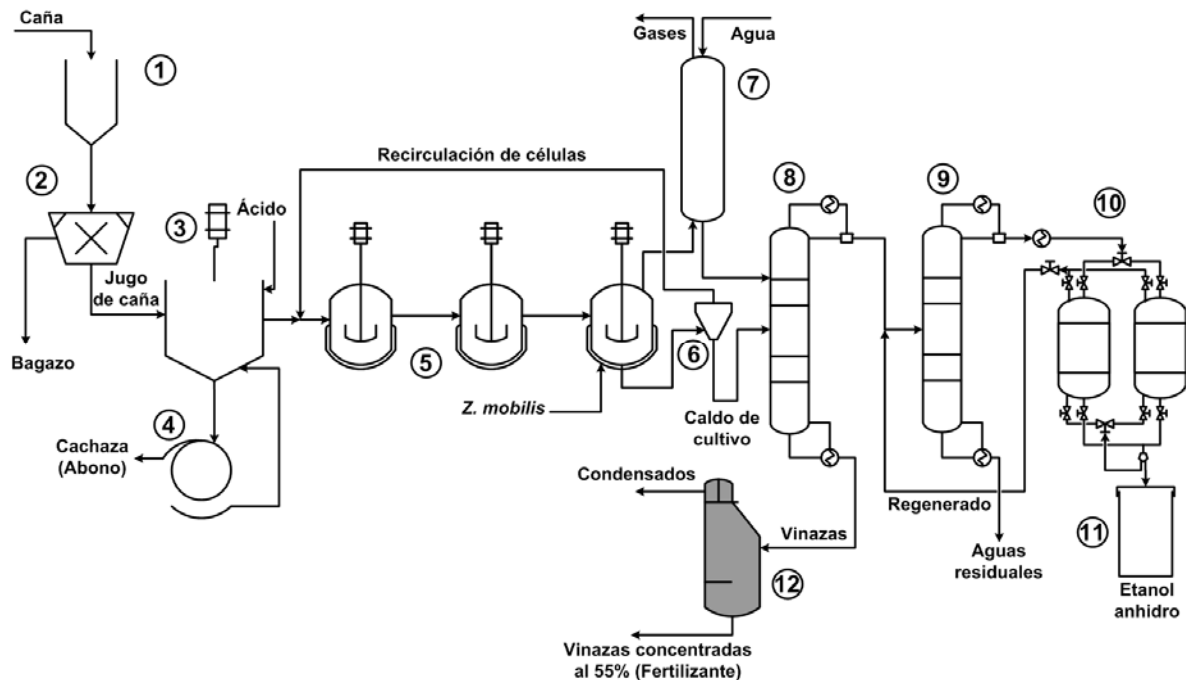


Figura 7.9. Configuración con mejor desempeño en el nivel 5 (tratamiento de efluentes). 1. Tanque de lavado. 2. Molino. 3. Clarificador. 4. Filtro de tambor giratorio. 5. Sistema de fermentación (cascada de tres CSTR en serie). 6. Centrífuga. 7. Torre de absorción. 8. Columna de concentración (hasta un 52% de etanol). 9. Columna de rectificación (hasta un 91% de etanol). 10. Tamices moleculares. 11. Tanque de producto. 12. Tren de evaporación.

Los resultados del sexto nivel jerárquico se relacionan en la Tabla 7.4. De los resultados presentados se observa cómo las altas inversiones requeridas por un sistema de cogeneración hacen disminuir el NPV de la alternativa 1 con respecto al caso base. Sin embargo, cuando se considera la venta de electricidad, además de la venta de etanol, cachaza y vinazas concentradas, el NPV se

mejora ostensiblemente. La presencia de humedad en el bagazo tiene una influencia importante sobre la cantidad de energía térmica liberada durante su combustión. Este hecho es confirmado por la simulación. Así, el uso de bagazo húmedo no precalentado (cerca de un 50% de humedad) implicó una reducción de un 7,3% en la cantidad de vapor producido (con una presión de 84,9 atm) en comparación con el bagazo secado hasta una humedad del 40% que es la configuración seleccionada como la de mejor desempeño para el sistema de cogeneración. Este vapor de caldera de muy alta presión se usa para la generación de energía eléctrica en las turbinas. En contraste, si se utilizaran calderas de baja presión (29 atm), la reducción del vapor disponible sería del 13,18%; esta reducción también se indica en la patente de Maranhao [9].

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).

Configuración	Consumo energético, MJ/h	NPV, US\$	Pecn	PEI, PEI/kg	Pamb	AHP
Caso base	336.126	77.779.077	0,735	1,097	0,773	0,74210
Alternativa 1	117.115	65.918.088	0,389	0,734	0,867	0,47508
Alternativa 2	117.115	82.579.762	0,875	0,734	0,867	0,87397
Alternativa 2A	117.115	82.579.762	0,875	0,221	1,000	0,89785

Caso base: Molienda de caña, acondicionamiento de jugo, clarificación de jugo, esterilización de jugo, cascada de tres CSTR en serie con recirculación de células (fracción de purga de biomasa celular: 0,3), *Z. mobilis* como microorganismo de proceso, destilación para concentración de etanol, adsorción con tamices moleculares como método de deshidratación, evaporación del volumen total de vinazas. Alternativa 1: Caso base pero con un sistema de cogeneración empleando bagazo como combustible renovable. Alternativa 2: Basada en la alternativa 1 pero con la venta del 40% de la electricidad generada en el proceso. Alternativa 2A: Consideración del ciclo de vida actual del CO<sub>2</sub> liberado a la atmósfera durante la combustión de bagazo (emisión neta de dióxido de carbono igual a cero).

La cantidad total de vapor extraído de los turbogeneradores cubre la gran mayoría de las necesidades de energía térmica requerida por la planta de producción de etanol. Este hecho mejora en forma ostensible el desempeño económico del proceso global. Una fracción de la energía liberada en los turbogeneradores se emplea también para cubrir las necesidades de energía mecánica durante el proceso de molienda de la caña. Además, la energía eléctrica producida (15,99 MW) cubre los requerimientos de la planta quedando un excedente significativo que se puede vender a la red eléctrica nacional. El sistema de cogeneración examinado (que incluye una caldera de alta presión) puede generar cerca de 99 kWh/ton de caña de excedente de energía. Esta cantidad de electricidad está dentro del rango de las tecnologías modernas de cogeneración basadas en turbogeneradores de extracción-condensación los cuales pueden alcanzar 90-150 kWh/ton de caña de excedente de energía eléctrica [10]. Se ha propuesto este tipo de unidades de cogeneración para las nuevas destilerías e ingenios en Brasil siendo también una excelente opción para las nuevas plantas de producción de etanol en Colombia.

Tabla 7.5. Principales emisiones atmosféricas del sistema de cogeneración empleando bagazo de caña.

Contaminante	Emisiones			Fuente
	kg/ton bagazo	kg/ton vapor	mg/m <sup>3</sup>	
CO <sub>2</sub>	840.6511	335.5544	159,388	Este trabajo
	706.6800	390.0000	-	[11, 12]
CO	8.1478	3.2523	1,544	Este trabajo
	-	-	1,526	[13]
NO <sub>x</sub>	0.7592	0.3031	144	Este trabajo
	0.5436	0.3000	-	[11, 12]
	-	-	92	[13]

Desde el punto de vista ambiental, la simulación del sistema de cogeneración mostró una buena concordancia con datos industriales reportados en la literatura. Las emisiones de CO<sub>2</sub>, CO y NO<sub>x</sub> obtenidas en este trabajo son cercanas a los factores de emisiones reportados por la EPA y otros autores para la combustión del bagazo en ingenios azucareros [11-13] (ver Tabla 7.5). Vale la pena destacar que durante la simulación de las diferentes alternativas tecnológicas propuestas, se compararon los resultados obtenidos con datos experimentales publicados en la literatura lo que permitió obtener un grado de confianza suficiente sobre las suposiciones hechas durante el planteamiento de los modelos y los datos arrojados por el simulador de procesos. Los datos por categorías correspondientes al desempeño ambiental de las configuraciones estudiadas se relacionan en la Figura 7.10, en donde se evidencia el gran efecto ambiental que tiene la implementación de una unidad de cogeneración.

De esta manera, se ha aplicado la estrategia de síntesis de procesos basada en conocimiento a la producción de alcohol carburante a partir de caña de azúcar empleando un procedimiento de descomposición jerárquica en seis niveles. Se identificó la mejor alternativa, tanto en términos tecno-económicos como ambientales, como aquella que incluye las siguientes etapas: molienda de caña, acondicionamiento de jugo, clarificación de jugo, esterilización de jugo, cascada de tres CSTR en serie con recirculación de células (fracción de purga de biomasa celular: 0,3), *Z. mobilis* como microorganismo de proceso, destilación para concentración de etanol, adsorción con tamices moleculares como método de deshidratación, evaporación del volumen total de vinazas y cogeneración empleando el bagazo generado como combustible. Esta configuración tiene un alto grado de integración ya que además del alcohol carburante producido, contempla la venta de cachaza como componente de abonos orgánicos, de vinazas concentradas (Vinaza55) como biofertilizante y del excedente de energía eléctrica al sistema interconectado. La Figura 7.11 ilustra esta configuración (la etapa de reacción se simplifica mostrándose solamente un reactor).

Results graph screen

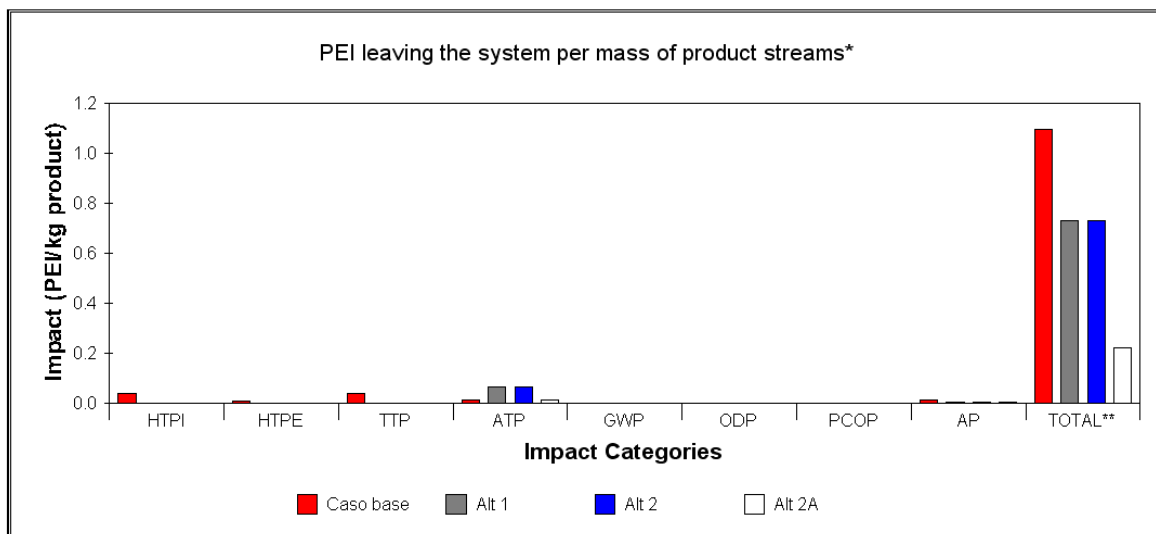


Figura 7.10. Impactos ambientales potenciales de salida por masa de producto (etanol anhidro) para cinco configuraciones del proceso de producción de alcohol carburante en el nivel 6 (integración energética) del procedimiento de síntesis de acuerdo a diferentes categorías de impacto. *Categorías toxicológicas locales*: HTPI – potencial de toxicidad humana por ingestión, HTPE – potencial de toxicidad humana por inhalación o exposición dérmica, TTP – potencial de toxicidad terrestre, ATP – potencial de toxicidad acuática. *Categorías atmosféricas globales*: GWP – potencial de calentamiento global, ODP – potencial de empobrecimiento de la capa de ozono, PCOP – potencial de oxidación fotoquímica o formación de *smog*, AP – potencial de acidificación o de lluvia ácida. La descripción breve de las alternativas se da en el pie de la Tabla 7.4.

## 7.2. Síntesis de Procesos Integrados para la Producción de Etanol a partir de Biomasa Lignocelulósica

El concepto de integración de procesos, especialmente del tipo reacción-reacción, es de gran importancia durante la síntesis de procesos de obtención de alcohol carburante a partir de biomasa lignocelulósica. En este caso, se realizó la síntesis de procesos empleando la simulación de procesos hasta el sexto nivel de la metodología de descomposición jerárquica y haciendo uso del conocimiento obtenido durante la síntesis de procesos a partir de caña de azúcar (ver Sección anterior). Se consideró el proceso global desde la etapa de pretratamiento hasta la etapa de deshidratación de etanol incluyendo la evaporación de los efluentes. El caso base definido comprendió una etapa de pretratamiento con ácido sulfúrico diluido, una etapa de destoxificación de la fracción líquida de la biomasa pretratada (hidrolizado de hemicelulosa) mediante intercambio iónico seguido de neutralización con álcali, la fermentación de pentosas del hidrolizado de hemicelulosa destoxificado empleando la levadura *Candida shehatae* que asimila la xilosa, la

hidrólisis enzimática de la fracción sólida de la biomasa pretratada, la fermentación de glucosa empleando *S. cerevisiae*, la concentración del etanol por destilación, la deshidratación del etanol por destilación azeotrópica y la evaporación de las vinazas con recuperación de la lignina. El esquema tecnológico de este caso base se muestra en la Figura 7.12. Para la simulación de este caso base se empleó de nuevo el paquete Aspen Plus. La síntesis de procesos contempló la simulación de seis configuraciones adicionales de diagramas de proceso las cuales se relacionan en la Tabla 7.6. El indicador empleado para la evaluación de las seis alternativas analizadas fue el consumo energético expresado como MJ/L EtOH.

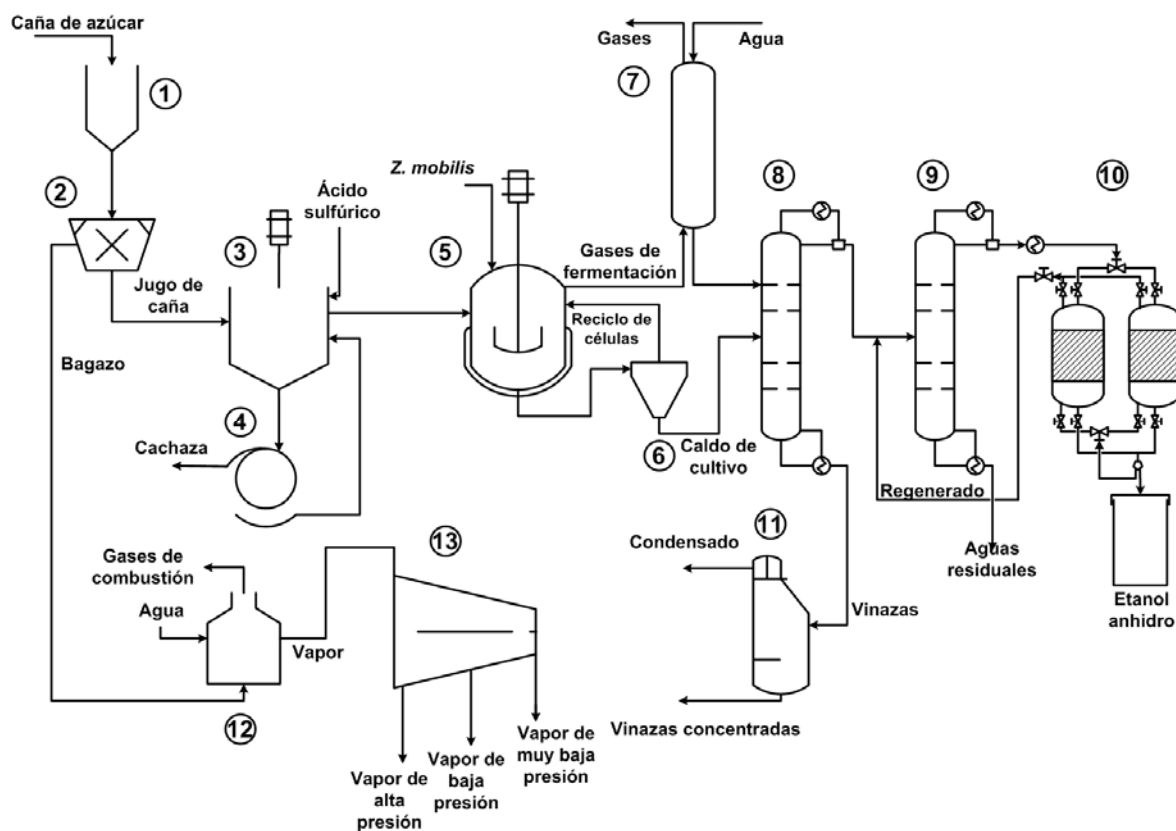


Figura 7.11. Esquema tecnológico simplificado de la producción de alcohol carburante a partir de caña de azúcar sintetizada mediante el procedimiento de descomposición jerárquica. 1. Tanque de lavado. 2. Molino. 3. Clarificador. 4. Filtro de tambor giratorio. 5. Sistema de fermentación (cascada de tres CSTR en serie). 6. Centrífuga. 7. Torre de absorción. 8. Columna de concentración (hasta un 52% de etanol). 9. Columna de rectificación (hasta un 91% de etanol). 10. Tamices moleculares. 11. Tren de evaporación. 12. Quemador de bagazo y caldera de alta presión. 13. Turbogeneradores.

De las configuraciones estudiadas mediante simulación de procesos se evidenció que aquellas alternativas que involucraron un grado mayor de integración (procesos del tipo SCFS, recirculación de corrientes de agua, acoplamiento entre las etapas de destilación y de



pervaporación) presentaron costos energéticos reducidos (ver Tabla 7.7). En particular la configuración 6 que consideró un esquema de deshidratación por pervaporación tuvo una reducción del 23% en el consumo energético del proceso en relación con el caso base (no integrado). Precisamente el esquema tecnológico presentado en la Figura 7.13, que involucró la destilación azeotrópica como método de deshidratación, correspondiente a la configuración 5 (ver Tabla 7.6) también demostró un muy buen desempeño (20% de reducción en el consumo energético comparado con el caso base). Este ejemplo permite ilustrar las ventajas y posibilidades que ofrece la simulación de procesos durante la síntesis de esquemas tecnológicos de alta eficiencia.

Tabla 7.6. Configuraciones analizadas durante el procedimiento de síntesis de procesos de producción de etanol a partir de biomasa lignocelulósica.

Configuración	AD	DFL	Dt	HE	FH	FP	SFS	SCFS	Des	Az	PV	Ev	RA <sub>1</sub>	RA <sub>2</sub>
Caso base	✓	✓	✓	✓	✓	✓	-	-	✓	✓	-	✓	-	-
Configuración 1	✓	✓	✓	-	-	✓	✓	-	✓	✓	-	✓	-	-
Configuración 2	✓	-	✓	-	-	-	-	✓	✓	✓	-	✓	-	-
Configuración 3	✓	-	✓	-	-	-	-	✓	✓	-	✓	✓	-	-
Configuración 4	✓	-	✓	-	-	-	-	✓	✓	✓	-	✓	✓	-
Configuración 5	✓	-	✓	-	-	-	-	✓	✓	✓	-	✓	✓	✓
Configuración 6	✓	-	✓	-	-	-	-	✓	✓	-	✓	✓	✓	✓

Nomenclatura: AD – pretratamiento con ácido diluido; DFL – desviación de la fracción líquida de la biomasa pretratada para la fermentación de pentosas; Dt – Destoxificación por intercambio iónico; HE – hidrólisis enzimática; FH – fermentación de hexosas; FP – fermentación de pentosas; SFS – sacarificación y fermentación simultáneas; SCFS – sacarificación y co-fermentación simultáneas; Des – destilación convencional; Az – destilación azeotrópica; PV – pervaporación; EV – evaporación de vinazas; RA<sub>1</sub> – recirculación de agua para el lavado de la biomasa pretratada; RA<sub>2</sub> – recirculación de agua para el reactor de pretratamiento. El símbolo “✓” indica que la etapa dada está incluida en la configuración.

Tabla 7.7. Comparación de las configuraciones simuladas según su consumo energético.

Configuración	Rendimiento, L EtOH/ton bagazo seco	Costos energéticos, MJ /L EtOH	Costos energéticos, % del caso base
Caso base	317,26	21,26	100,00
Configuración 1	337,85	20,21	95,07
Configuración 2	382,89	17,43	81,98
Configuración 3	386,08	16,98	79,87
Configuración 4	388,60	17,31	81,43
Configuración 5	392,72	16,99	79,92
Configuración 6	396,18	16,38	77,05

Cabe anotar en este caso las posibilidades de reciclaje de las corrientes de agua dentro del mismo proceso. En la búsqueda de esquemas tecnológicos de mejor desempeño se ha planteado la recirculación de algunas corrientes del proceso global de producción de etanol a partir de biomasa lignocelulósica. Estas corrientes de recirculación podrían permitir una utilización más completa de

los azúcares formados dentro del proceso o la reutilización de bioagentes costosos como las enzimas celulolíticas. Se ha reportado el reciclaje de las pentosas formadas durante la hidrólisis de hemicelulosa a fin de incrementar el rendimiento de etanol y disminuir el consumo de energía [14].

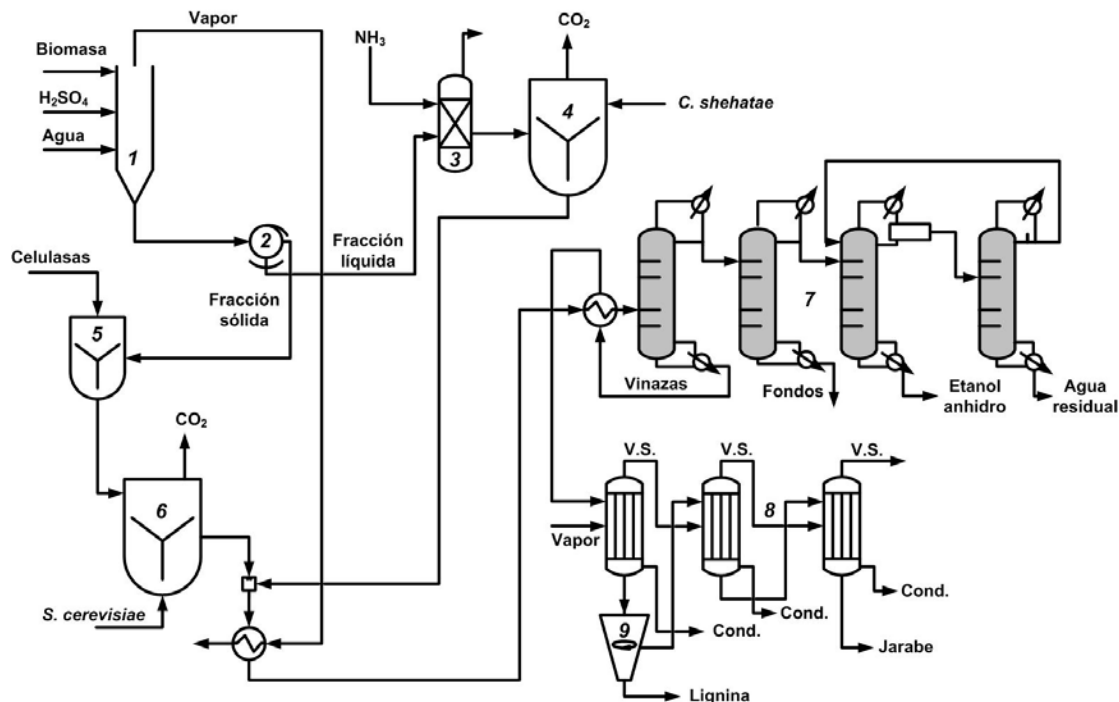


Figura 7.12. Diagrama del proceso de producción de alcohol carburante a partir de biomasa lignocelulósica (caso base). 1. Reactor de pretratamiento con ácido diluido. 2. Filtro giratorio. 3. Destoxificación mediante columna de intercambio iónico. 4. Fermentación de pentosas empleando *Candida shehatae*. 5. Reactor de hidrólisis de celulosa. 6. Fermentación de hexosas empleando *Saccharomyces cerevisiae*. 7. Separación y deshidratación de etanol mediante destilación azeotrópica. 8. Tren de evaporación para el tratamiento de efluentes. 9. Centrífuga. V.S. – vapor secundario, Cond. – condensado.

En esta tesis se analizaron mediante simulación las posibilidades de recirculación de las corrientes acuosas que resultan del tratamiento de efluentes en un proceso integrado de SCFS de biomasa lignocelulósica pretratada con ácido diluido que incluyó un esquema de deshidratación de etanol por destilación azeotrópica. En este proceso, las vinazas de la primera columna de concentración se evaporan en un tren de evaporación de triple efecto. Los condensados del tren de evaporación se recirculan al reactor de pretratamiento con el fin de disminuir los requerimientos de agua fresca de proceso lo que implica menor generación de aguas residuales. Por su parte, los fondos de la segunda columna de destilación (columna rectificadora) se unifican con una fracción de la corriente de vinazas ligeras que resulta de la centrifugación de las vinazas. Esta corriente unificada, que contiene tanto hexosas como pentosas que no fueron completamente utilizadas durante la SCFS, se recirculan a la etapa de lavado de la fracción sólida que sale del reactor de

pretratamiento, lo que a su vez disminuye los requerimientos de agua fresca de proceso (ver Figura 7.13). Con este tipo de configuración que involucra tanto las corrientes de recirculación como un proceso con alto grado de integración (SCFS) se logró identificar una potencial reducción de 20,1% en los gastos energéticos del proceso global en comparación con el caso base.

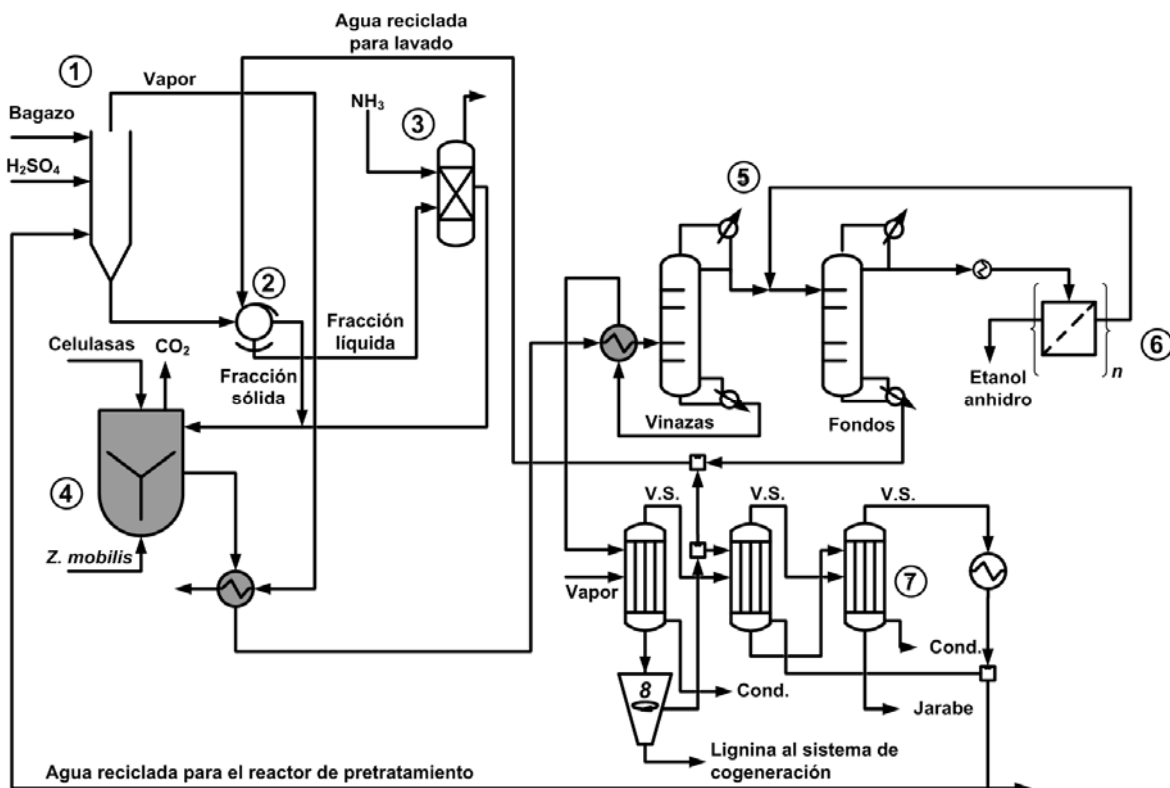


Figura 7.13. Esquema tecnológico integrado del proceso de obtención de alcohol carburante a partir de biomasa lignocelulósica con recirculación de corrientes acuosas. 1. Reactor de pretratamiento con ácido diluido. 2. Filtro giratorio. 3. Destoxificación mediante columna de intercambio iónico. 4. Biorreactor de SCFS. 5. Columnas de concentración y rectificación. 6. Unidad de pervaporación ( $n$  – número de módulos). 7. Tren de evaporación para el tratamiento de efluentes. 8. Centrífuga. V.S. – vapor secundario, Cond. – condensado.

El último nivel en la metodología de descomposición jerárquica empleada lo constituye la síntesis de la red de intercambio de calor. Los flujos de calor, en especial, los requerimientos de enfriamiento y calentamiento del proceso se definieron en los anteriores niveles jerárquicos. Con esta información se debe diseñar la red de intercambio de calor. Para el diseño preliminar de esta red se aplican herramientas de integración energética la cual permite obtener el mejor valor de parámetros tales como el tipo de servicios requeridos (generalmente agua de enfriamiento y vapor de caldera) y sus especificaciones, el número mínimo de unidades de intercambio de calor y sus áreas de transferencia, así como los costos de operación y de capital de estas unidades. Estos valores

se pueden obtener sin necesidad de llevar a cabo el diseño detallado de la red de intercambiadores de calor. Sólo se requiere los datos térmicos de las corrientes del proceso [15]. En particular, en esta tesis se utilizó el enfoque de integración térmica para el análisis de las etapas de fermentación, destilación y evaporación del proceso de producción de etanol a partir de biomasa lignocelulósica empleando la destilación azeotrópica como método de deshidratación. Las bajas concentraciones de etanol en el caldo de cultivo que sale de la etapa de fermentación incrementan los costos energéticos en el tren de destilación y por ende en los evaporadores. De ahí la necesidad de aplicar la integración energética con el fin de mejorar el desempeño del proceso y hacerlo más amigable ambientalmente (a través de la reducción en el consumo de fuentes de energía externas). Se empleó Aspen Plus para calcular los balances de materia y energía del esquema analizado. Mediante una representación gráfica de los requerimientos de energía del proceso se identificó el calor intercambiado teniendo en cuenta el vapor y los servicios de enfriamiento y el posible calor combinado del sistema. Cada proceso se representó por sus respectivos perfiles calientes y fríos que a su vez se definieron por las curvas compuestas superiores e inferiores que corresponden al proceso global (ver Figura 7.14). Estas curvas muestran cuánta energía se puede transferir de las corrientes calientes a las corrientes frías dentro del proceso. A fin de completar el balance de calor global se utilizaron los servicios calientes (vapor a 2 bar) y fríos (agua de enfriamiento que entra a 10°C y sale a 25°C). Para la definición de la cantidad requerida de servicios calientes y fríos se elaboró una gran curva compuesta. La energía consumida en los servicios calientes y fríos se determinó con base en la simulación. Para el diseño de la red de intercambio de calor se empleó un diagrama de malla en donde se representaron las corrientes con sus respectivas temperaturas de suministro y temperaturas objetivo, así como la posición del punto *pinch*. Mediante reglas heurísticas para el *pinch* [15] se propusieron y evaluaron en términos de calor total recuperado y costos de operación, diferentes configuraciones de la red de intercambiadores de calor que garantizaran las temperaturas objetivo de las corrientes. La superficie de transferencia de calor también se calculó. En particular se estableció que la corriente caliente de los vapores que salen de la parte superior de la columna de concentración se debe dividir en dos subcorrientes (marcadas con el número 3 en la Figura 7.15). Estas dos subcorrientes se organizan de tal manera que entreguen calor al segundo efecto del tren de evaporadores (marcado con el número 4) y al intercambiador utilizado para el precalentamiento del líquido evaporado que sale de este segundo efecto y que se envía al tercer efecto del mismo tren (marcado con el número 5). Esta configuración contrasta con el caso base original donde estos vapores se condensaban y se enviaban como destilado a la columna de rectificación sin ningún aprovechamiento de su energía calórica.

Con el procedimiento descrito se logró definir el ahorro energético de la nueva red de intercambiadores de calor con respecto a la red original para las etapas de proceso estudiadas. Esta información permitió cuantificar los beneficios económicos que se obtendrían al implementar una red como la definida con ayuda de la tecnología *pinch* para la integración energética del proceso

global. Esta metodología se constituyó en una valiosa herramienta para la síntesis de procesos en la producción de alcohol carburante.

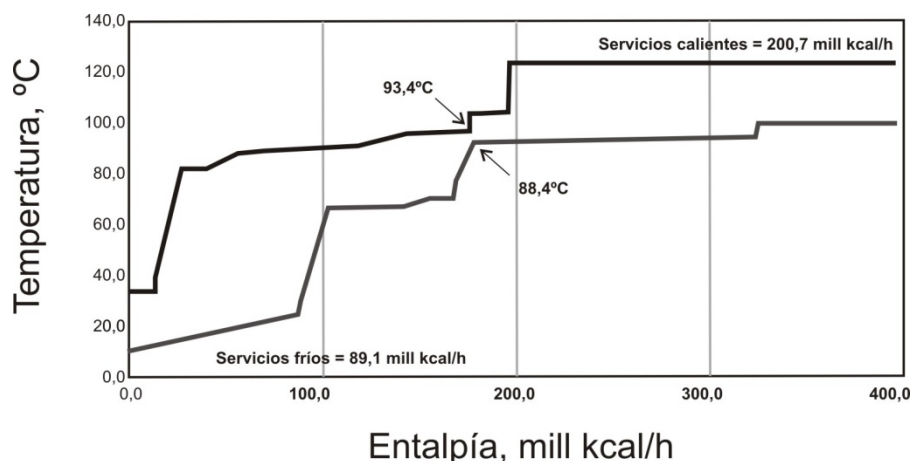


Figura 7.14. Representación del balance de calor del proceso de producción de etanol a partir de biomasa lignocelulósica mediante las curvas compuestas calientes y frías para una diferencia de temperaturas mínima de 5°C. La aproximación mínima de las curvas corresponde al punto *pinch*. La línea negra representa las corrientes calientes; la línea gris representa las corrientes frías.

De forma similar al caso de la producción de alcohol carburante a partir de caña de azúcar, se analizó el proceso de obtención de etanol a partir de bagazo de caña en los seis niveles del procedimiento de descomposición jerárquica diseñado y aplicado empleando como criterios de evaluación el NPV y el PEI. La configuración de mejor desempeño se relaciona en la Figura 7.16.

### 7.3. Síntesis de Procesos para la Producción de Etanol a partir de Almidón

Empleando las estrategias de síntesis de procesos descrita en las secciones anteriores, se estableció el mejor esquema integrado para la producción de alcohol carburante a partir de yuca fresca como materia prima. El esquema resultante se ilustra en la Figura 7.17. En este caso el proceso de sacarificación y fermentación simultáneas (SFS) demostró el mejor desempeño económico ya que contribuyó a la reducción de los costos de capital mediante la supresión del reactor de hidrólisis del almidón licuado. Como en el caso de la caña de azúcar, el método de deshidratación por tamices moleculares exhibió los mejores indicadores.

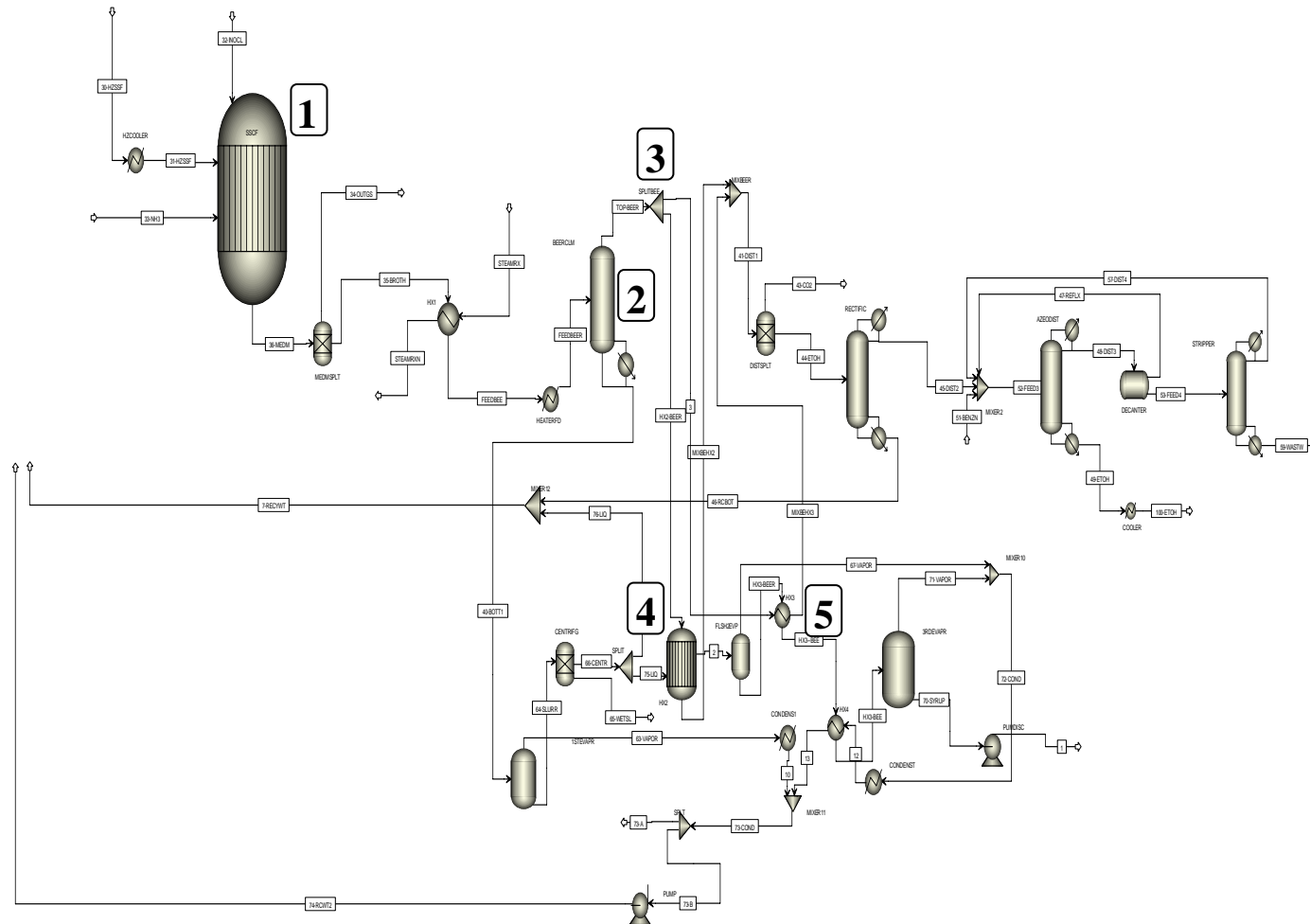


Figura 7.15. Fragmento del esquema tecnológico de la producción de alcohol carburante a partir de bagazo de caña aplicando el principio de la integración térmica. 1. Reactor de SCSF. 2. Columna de concentración. 3. División de la corriente de vapores en dos subcorrientes. 4. Segundo efecto del tren de evaporadores. 5. Precalentador del tercer efecto de evaporadores.

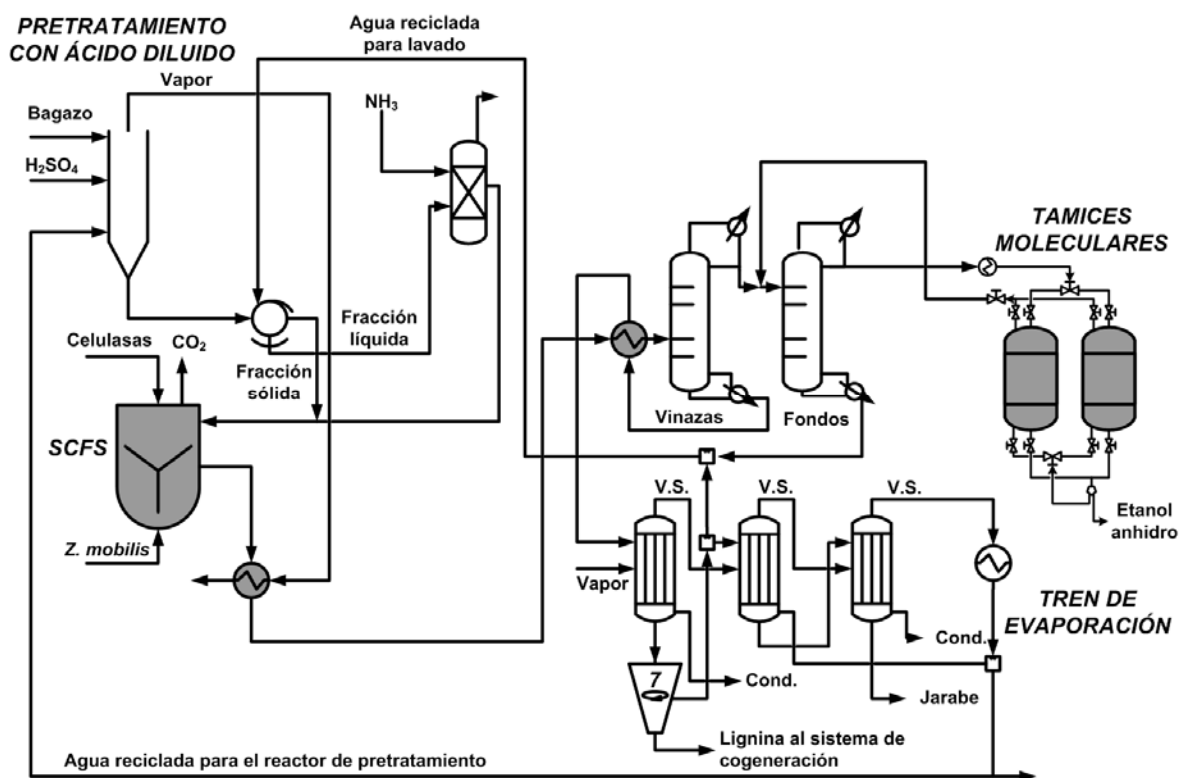


Figura 7.16. Esquema tecnológico simplificado de la producción de alcohol carburante a partir de bagazo de caña sintetizado mediante el procedimiento de descomposición jerárquica basado en conocimiento.

Desde el punto de vista ambiental, la separación mediante centrifugación de los sólidos del proceso contenidos en las vinazas, así como su evaporación, posibilitó la obtención de dos corrientes útiles. El líquido resultante de la separación de los sólidos de las vinazas, las denominadas vinazas ligeras, se recirculó al reactor de SFS lo que contribuyó a la disminución del gasto de agua, lo mismo que una mejor utilización de los azúcares y el almidón residual debido al reciclaje. De otro lado, se contempló el secado de los sólidos a fin de obtener un residuo fibroso que puede ser utilizado potencialmente en alimentación animal, disminuyéndose así al mínimo la cantidad de efluentes descargados en el medio ambiente. Este esquema tiene un mejor desempeño tanto económico como ambiental en comparación con las alternativas que involucran un tratamiento de las vinazas mediante digestión anaeróbica o incineración.

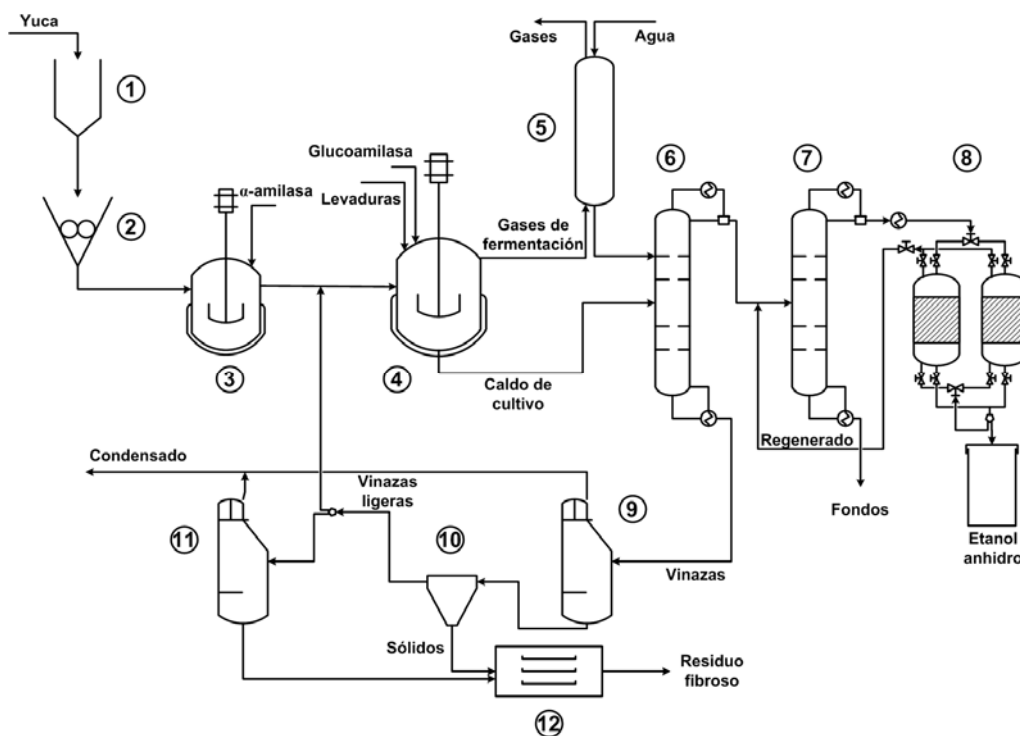


Figura 7.17. Esquema tecnológico integrado de la producción de alcohol carburante a partir de yuca fresca sintetizado mediante el procedimiento de descomposición jerárquica. 1. Tanque de lavado. 2. Molino. 3. Reactor de licuefacción. 4. Reactor de sacarificación y fermentación simultáneas. 5. Torre de absorción. 6. Columna de concentración. 7. Columna de rectificación. 8. Tamices moleculares. 9. Primer tren de evaporación. 10. Centrifuga. 11. Segundo tren de evaporación. 12. Secador.

Considerando que existe una muy reducida cantidad de datos publicados sobre el proceso de producción de etanol a partir de yuca, se decidió simular igualmente el proceso de producción de etanol a partir de maíz para el cual sí existe una mayor proporción de datos publicados. Lo anterior con el fin de comparar las diferentes configuraciones, así como para evaluar en forma preliminar la validez del enfoque de simulación empleado. Para ello se contempló un proceso de SFS para ambas materias primas. Para el maíz se consideró la molienda en seco y una organización de las corrientes de recirculación como la que se muestra en la Figura 7.18, la cual permite la producción de DDGS como co-producto empleado para alimentación animal. En el caso de la yuca se consideró el esquema sintetizado anteriormente y la utilización de las raíces enteras frescas lo que implica la obtención de un residuo fibroso, además de un esquema de reciclaje de corrientes acuosas diferente al del maíz aunque con el empleo de centrifugas y evaporadores. Los principales resultados se presentan en la Tabla 7.8.



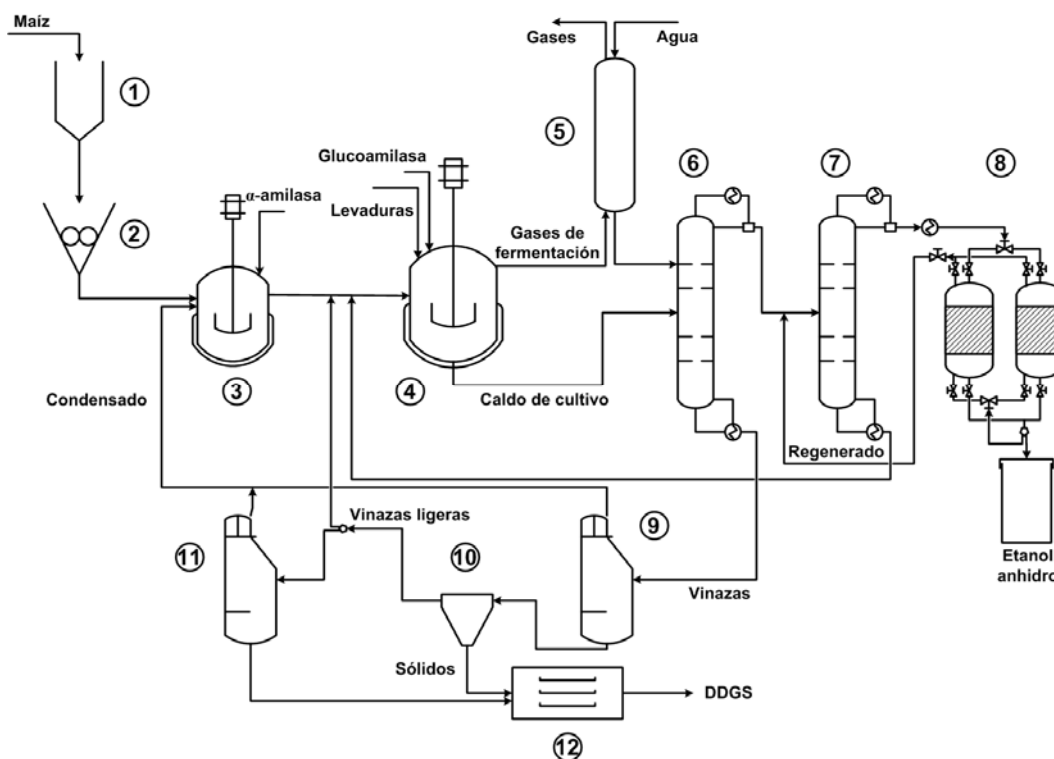


Figura 7.18. Esquema tecnológico integrado de la producción de alcohol carburante a partir de maíz por la tecnología de molienda en seco. 1. Tanque de lavado. 2. Molino triturador. 3. Reactor de licuefacción. 4. Reactor de sacarificación y fermentación simultáneas. 5. Torre de absorción. 6. Columna de concentración. 7. Columna de rectificación. 8. Tamices moleculares. 9. Primer tren de evaporación. 10. Centrífuga. 11. Segundo tren de evaporación. 12. Secador.

Los datos presentados muestran que los mayores rendimientos de etanol corresponden al maíz debido a su mayor contenido de almidón medido en base húmeda. Estos datos se aproximan a los rendimientos de etanol a partir de maíz y yuca reportados por la FAO [16]. La producción y contenido de proteínas del componente a utilizar como suplemente proteico en los concentrados para animales en el caso del maíz (DDGS) son más altos que en el caso de la yuca (residuo fibroso) debido al bajo contenido proteico de esta última. De otro lado, el alto contenido de humedad de la yuca implica la imposibilidad de reciclar los condensados del proceso de evaporación, además de requerir una alimentación mayor de materia prima para lograr la misma cantidad inicial de almidón, que fue la base sobre la cual se evaluaron los dos procesos. Sin embargo se debe considerar que el rendimiento de yuca por hectárea cultivada es de 20 ton, mientras que el del maíz es de sólo 6 [16], lo que representaría rendimientos de etanol por hectárea de 2.105 L EtOH/Ha maíz y 3.336 L EtOH/Ha yuca, que claramente favorecen al tubérculo, más aún considerando las condiciones agroecológicas de nuestro país.

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.

<i>Materia prima (M.P.)</i> <sup>a</sup>	<i>Flujo de materia prima, kg/h</i>	<i>Etanol producido, kg/h</i>	<i>Rendimiento de etanol, L/ton M.P.</i>	<i>DDGS producido, kg/h</i>	<i>Rendimiento de DDGS, kg/ton M.P.</i>	<i>Conten. de proteína en DDGS, %</i>
Maíz	50.630	13.589,76	350,85	12.023.38	237,48	36,59
Yuca	115.755	14.771,96	166,80	4.084.91	35,29	22,66 <sup>b</sup>

<sup>a</sup> El flujo másico de almidón en cada proceso fue de 30.675 kg/h.

<sup>b</sup> Sólidos equivalentes a DDGS.

## 7.4. Consideraciones Finales

El procedimiento propuesto para analizar diferentes configuraciones tecnológicas demostró ser una metodología de gran utilidad en la síntesis de procesos la cual puede apoyar la toma de decisiones para la realización de pruebas experimentales a nivel de planta piloto o semi-industrial. La integración de indicadores económicos y ambientales condujo además a un proceso de selección de esquemas tecnológicos de alto desempeño. En particular, las alternativas con un mayor grado de integración mostraron un mejor desempeño tecno-económico y ambiental.

La bacteria *Z. mobilis* representa un microorganismo de proceso muy prometedor por lo que su acondicionamiento a condiciones de operación industriales se constituye en una directriz de investigación clave en la búsqueda de tecnologías para la producción de etanol efectivas en cuanto a costos. De otro lado, se debe evaluar a nivel experimental la implementación de un esquema de fermentación en cascada de CSTR para procesos integrados como la SFS, la SCFS y la fermentación extractiva, por cuanto el procedimiento de síntesis indica que este tipo de configuración tiene un alto desempeño. La inclusión de la tecnología de deshidratación mediante adsorción con tamices moleculares presenta los mejores resultados considerando el indicador combinado que integra los criterios tecno-económicos y ambientales. Sin embargo, la pervaporación ofrece un potencial importante que depende del aumento de la efectividad de las membranas así como de la reducción de sus costos. Finalmente, la cogeneración es una forma efectiva de reducir la demanda energética por servicios externos (vapor de proceso, electricidad) en el caso de la producción de etanol a partir de caña y de bagazo, pero su implementación implica incurrir en costos de capital elevados.

## 7.5. Referencias

1. Gnecco J. (2006). *Situación de la producción de etanol en Colombia*. Sucromiles. Disponible en: [http://www.ciat.cgiar.org/training/pdf/060315\\_escenarios\\_de\\_produccion\\_de\\_etanol\\_en\\_colombia.pdf](http://www.ciat.cgiar.org/training/pdf/060315_escenarios_de_produccion_de_etanol_en_colombia.pdf). [Visitada en febrero de 2007].

2. Lee J.M., Pollard J.F., Couman G.A. (1983). Ethanol fermentation with cell recycling: Computer simulation. *Biotechnology and Bioengineering*, 25(2): 497-511.
3. 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.
4. 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.
5. Kosaric N., Velikonja J. (1995). Liquid and gaseous fuels from biotechnology: challenge and opportunities. *FEMS Microbiology Reviews*, 16: 111-142.
6. Rogers P.L., Tribe D.E. (1984). *Ethanol production in a continuous process with cell recycle*. Patente de Estados Unidos US4443544.
7. Garro O.A., Rodriguez E., Roberto P.U., Callieri D.A.S. (1995). Mathematical modelling of the alcoholic fermentation of glucose by *Zymomonas mobilis*. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 63(4): 367-373.
8. 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.
9. Maranhao L.E.C. (1982). *Individual bagasse drier*. Patente de US 4326470.
10. 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, Editor Núcleo de Assuntos Estratégicos da Presidência da República: Brasília, Brazil. 113-220.
11. EPA. (1993). *Emission factor documentation for AP-42 Section 1.8 Bagasse combustion in sugar mills*. Research Triangle Park, NC, USA: US Environmental Protection Agency (EPA). p. Disponible en: <http://www.epa.gov/ttn/chief/ap42/ch01/bgdocs/b01s08.pdf>.
12. EPA. (1996). *Bagasse combustion in sugar mills*. AP 42 Supplement E "Compilation of Air Pollutant Emission Factors Volume I: Stationary Point and Area Sources". Research Triangle Park, NC, USA: US Environmental Protection Agency (EPA). p. Disponible en: <http://www.epa.gov/ttn/chief/ap42/ch01/final/c01s08.pdf>.
13. Gheewala S.H. (2005). Environmental assessment of power production from bagasse in Thailand: A life cycle evaluation. En: *International Workshop "Capacity Building on Life Cycle Assessment in APEC Economies"*. Bangkok, Thailand.
14. Galbe M., Zacchi G. (1994). Simulation of ethanol production processes based on enzymatic hydrolysis of woody biomass. *Computers and Chemical Engineering*, 18(Suppl.): S687-S691.
15. Shenoy U.V. (1995). *Heat Exchanger Network Synthesis: The Pinch Technology-Based Approach*. Houston, USA: Gulf Publishing Company. 642 p.
16. 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].

## **8. Síntesis de Procesos basada en Optimización**

Se han reportado varias configuraciones de diagramas de proceso eficientes desde el punto de vista de costos para la producción de alcohol carburante a partir de recursos renovables como la biomasa lignocelulósica. La mayoría de estos diagramas de proceso se han definido usando diferentes reglas heurísticas y han involucrado el uso de herramientas como los simuladores comerciales de procesos. Sin embargo no se ha encontrado en la literatura disponible una configuración tecnológica para la producción de bioetanol eficiente en costos que haya sido obtenida empleando un enfoque basado en optimización (ver Capítulo 4). Uno de los objetivos de la presente tesis es utilizar esta estrategia a fin de sintetizar en forma preliminar varios esquemas tecnológicos para la producción de etanol empleando tanto criterios tecno-económicos como ambientales.

### **8.1. Síntesis de una Configuración Óptima para la Producción de Etanol a partir de Caña de Azúcar**

El sistema que se estudió mediante la estrategia de síntesis basada en optimización comprendió la etapa de transformación biológica de la materia prima previamente acondicionada y las etapas de separación y deshidratación empleando ya sea la destilación extractiva o la adsorción con tamices moleculares. La corriente inicial que entra al sistema consideró la presencia de 150 g/L de azúcares fermentables representados por la glucosa. El sistema debe procesar esta corriente de tal forma que la corriente de producto final tenga un contenido de etanol mayor de 99,5% en peso. Para este estudio preliminar, las etapas de tratamiento de efluentes y de cogeneración no se tuvieron en cuenta.

Para abordar un proceso tan complejo como la producción de bioetanol, se empleó el paquete de síntesis Jacaranda (ver Sección 4.3.2) el cual se ha descrito en [1, 2]. Este paquete ha sido aplicado exitosamente al diseño preliminar de una planta para la producción de ácido fluorhídrico [3], la generación de configuraciones óptimas de esquemas de separación en bioprocesos [4] y la síntesis de procesos de producción de penicilina [4].

#### **8.1.1. Modelos y Superestructura**

Cualquier estrategia basada en optimización requiere la implementación de los modelos de las unidades de proceso. Para las superestructuras que involucran la optimización de costos se pueden usar modelos aproximados o cortos para la descripción de unidades específicas [5]. En este

caso, las transformaciones biológicas se describieron mediante modelos cinéticos (ver Capítulo 6). Para el cálculo de las unidades de destilación, se empleó el método de Fenske-Underwood-Gilliland (FUG) considerando la presencia de azeótropos binarios en el sistema etanol-agua. Se seleccionó el etilenglicol en calidad de solvente para la deshidratación de etanol por destilación extractiva. El modelo reportado en [6] se usó para la descripción de la deshidratación de etanol mediante adsorción por vaivén de presión (PSA) empleando tamices moleculares.

Varios criterios para la evaluación de los esquemas de proceso se definieron en el marco de Jacaranda. Estos criterios incluyeron los costos de capital y operación, la producción de etanol, los ingresos por ventas de etanol, los costos totales de producción, el flujo de caja anual, entre otros. Adicionalmente, se integró en el sistema Jacaranda el cálculo de los indicadores ambientales involucrados en el algoritmo WAR. Así, se implementaron las expresiones para la determinación del PEI tanto del subsistema de generación de energía como del PEI del subsistema de producción de etanol. También se calculó el indicador AHP para diferentes valores de las ponderaciones de los criterios tecno-económicos (VPV) y ambientales (PEI) normalizados. Durante cada corrida del sistema Jacaranda se minimizó (maximizó) uno de los criterios seleccionado del total de criterios disponibles.

El problema que el software *Jacaranda* debió resolver constó en primer lugar de la definición de la superestructura. La sección de transformación biológica (etapa de fermentación) tuvo una opción de cuatro posibles rutas de procesamiento las cuales corresponden a uno, dos, tres o cuatro CSTR en serie. Cada CSTR tuvo a su vez la opción de tener un circuito de recirculación de células. El microorganismo de proceso elegido fue *Saccharomyces cerevisiae*. La sección de separación (incluyendo la deshidratación de etanol) tuvo dos posibles rutas. La primera consistió de cuatro unidades: columna de concentración, columna de rectificación, columna extractiva y columna de recuperación del solvente con una corriente de recirculación de etilenglicol a la columna extractiva. La segunda ruta consistió de las siguientes unidades: columna de concentración, columna de rectificación y dos lechos de adsorción (uno opera en régimen de adsorción mientras el otro opera en régimen de regeneración según lo contempla la tecnología PSA). La superestructura definida se muestra en la Figura 8.1.

### 8.1.2. Particularidades del Problema de MINLP

La superestructura es la base para un modelo de MINLP que involucra la manipulación tanto de variables continuas (reales) como discretas (enteras). Este tipo de problemas de síntesis tiene características que lo hacen difícil de resolver como los modelos altamente no lineales de las propiedades físicas (por ejemplo el modelo NRTL o la ecuación de Antoine para el cálculo de la presión de vapor de los componentes), así como las relaciones cinéticas para el cálculo de las concentraciones de los diferentes componentes en los biorreactores como función del tiempo de

residencia. Estos modelos están presentes en la formulación del problema de optimización como restricciones del tipo de igualdad y son difíciles de satisfacer. Como regla general en los problemas de optimización de esquemas tecnológicos de proceso mediante MINLP, los modelos que describen los balances de materia y energía, las relaciones de equilibrio de fases, los modelos para el cálculo de las propiedades físico-químicas de las sustancias involucradas y las ecuaciones para el cálculo de las diferentes unidades que integran cada diagrama incluyendo los modelos cinéticos, se consideran restricciones de igualdad que deben ser resueltas en forma simultánea en cada paso del algoritmo de optimización [7]. Las restricciones del tipo de desigualdad generalmente corresponden a expresiones que garanticen el sentido físico de las variables como por ejemplo temperaturas, presiones y composiciones positivas. Esta regla fue utilizada en el presente trabajo. Para el problema analizado se permite el uso de diferentes servicios calientes (vapor de proceso) y fríos (agua de enfriamiento) para cubrir las demandas de calor y enfriamiento de cualquier alternativa tecnológica. Lo anterior implica el uso de servicios discretos, es decir, que la función objetivo sería discontinua aún en el caso de que sólo se consideraran variables reales continuas. Adicionalmente la función de costos de capital para las unidades de destilación emplea valores enteros para definir el número de platos determinado por el método de FUG lo que también conlleva a discontinuidades en la función objetivo. Lo anterior hace que el problema global de optimización no se puede resolver usando un enfoque convencional de programación matemática.

El sistema *Jacaranda* proporciona un acceso a un número de procedimientos de optimización que incluye métodos de búsqueda directa [8] y métodos estocásticos como los algoritmos genéticos [9] y el recocido simulado (*simulated annealing*) [10]. En este trabajo se optó por un algoritmo genético que emplea una política de reemplazo para la población en cada generación con un tamaño de la élite de 1, una tasa de mutación del 10%, una tasa de cruce del 70% y un procedimiento de selección mediante muestreo por ruleta. La función de adecuación está basada directamente en el valor de la función objetivo descartando las soluciones no factibles si aparecen (lo cual ocurre con una frecuencia de aproximadamente 5-6%).

Para esta primera aproximación al diseño automatizado de la producción de etanol a partir de biomasa se ha limitado el número de grados de libertad. Específicamente se ha escogido manipular los tiempos de residencia de cada reactor y la cantidad de células recicladas (expresada como fracción de purga). Para el esquema de destilación extractiva se seleccionaron como variables manipuladas (de diseño) las relaciones de recuperación para los componentes clave ligero y pesado en las columnas de rectificación, extractiva y de recuperación. Adicionalmente, se varió la cantidad de solvente que entra a la columna extractiva. También se escogió como variable manipulada la presión en los lechos de tamices moleculares durante el régimen de adsorción, así como la temperatura y la fracción de la corriente de producto (etanol deshidratado) empleada para la regeneración del lecho alterno. Igualmente se manipularon las recuperaciones de la columna de rectificación. La superestructura hizo uso de dos variables binarias para identificar la ruta tomada en

las secciones de reacción y separación del proceso. De esta manera, el sistema tuvo 20 variables continuas y 2 discretas.

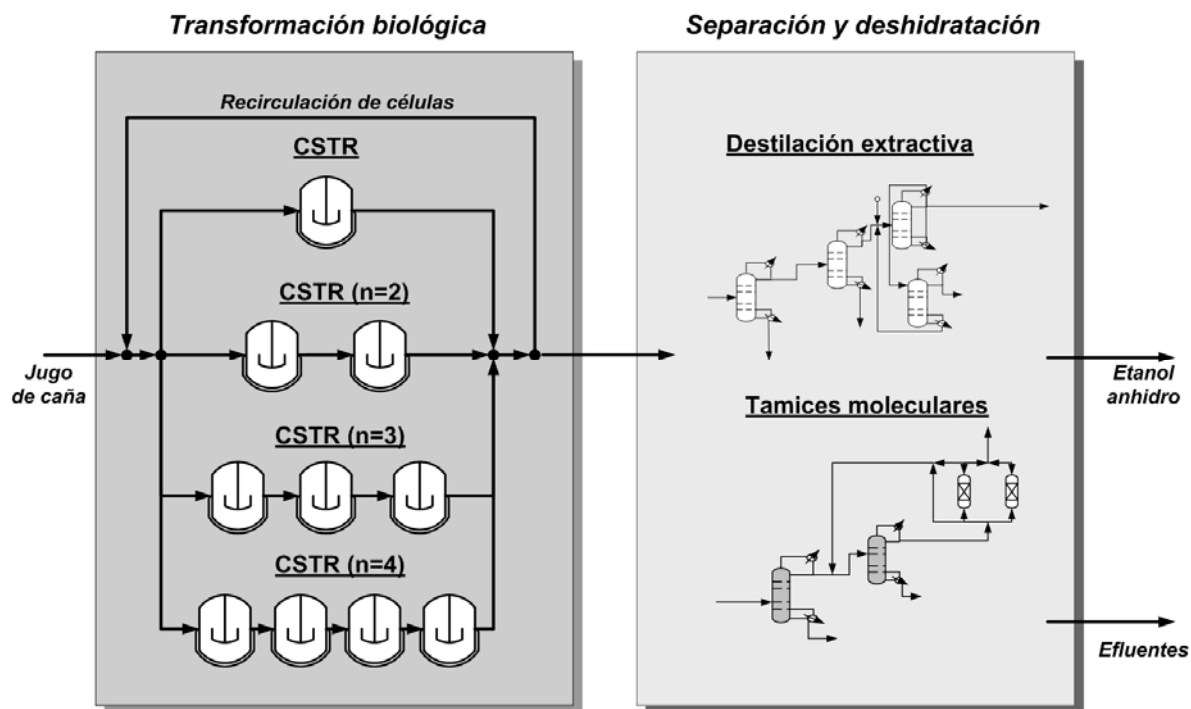


Figura 8.1. Superestructura de las secciones de transformación biológica y deshidratación para la producción de bioetanol a partir de caña de azúcar.

### 8.1.3. Resultados

La solución del problema de MINLP dado implicó la ejecución del algoritmo genético en más de 325 oportunidades. Durante estas corridas, se varió la función objetivo a ser minimizada. El primer conjunto de resultados correspondió a la minimización del criterio tecno-económico. Para fines de optimización en el marco del sistema Jacaranda, el criterio de NPV se reformuló ligeramente de tal manera que los valores negativos signifiquen una operación rentable de la configuración dada. De este modo, el objetivo del problema de MINLP fue minimizar el NPV modificado. Los resultados del procedimiento de síntesis se muestran en la Figura 8.2. La mejor configuración de proceso correspondió a uno de los esquemas que involucran dos CSTR en serie y la destilación extractiva como método de deshidratación (indicado por la flecha). Para esta configuración se calculó un NPV de -47,99 mill de dólares; el tiempo de residencia de los dos reactores fue de 8 h y el 49% de las células se reciclan al primer reactor. El PEI de salida por unidad de producto de este esquema tecnológico fue de 0,2278. De la Figura 8.2 es evidente que las configuraciones que involucran la deshidratación por adsorción tienen mayores costos y, por lo

tanto, valores más altos del NPV modificado (ver los símbolos blancos en la figura). El procedimiento permitió identificar otros esquemas tecnológicos prometedores. En particular, las configuraciones con tres CSTR en serie y destilación extractiva exhibieron un buen desempeño económico.

En la Figura 8.3 se relacionan los resultados obtenidos cuando se buscó la minimización del impacto ambiental potencial de las configuraciones de proceso. En este caso, la mejor configuración (indicada por la flecha en la figura) correspondió al esquema que involucra tres CSTR en serie y la destilación extractiva. Sin embargo, la mayoría de las configuraciones cercanas a las óptimas correspondieron a esquemas en los que la deshidratación se realiza mediante adsorción con tamices moleculares. Lo anterior está relacionado con la ausencia de arrastradores o solventes en este tipo de tecnología de purificación. El valor del PEI en la solución óptima encontrada fue de 0,2043, pero el NPV que le corresponde es demasiado elevado (42,82 mill de dólares) lo que implica una operación no rentable de la configuración sintetizada de acuerdo a la función objetivo ambiental.

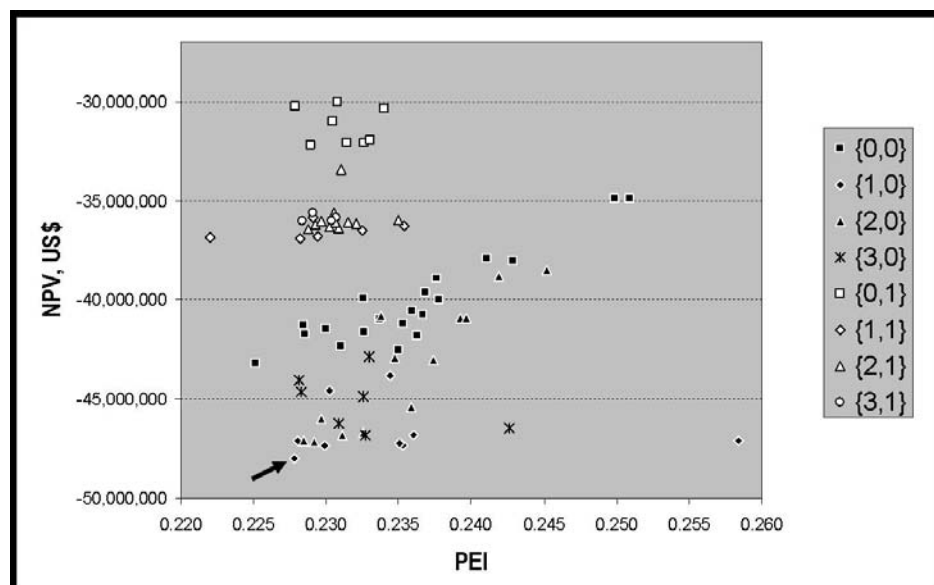


Figura 8.2. Gráfica del valor presente neto (NPV) vs. el impacto ambiental potencial (PEI) para la producción de alcohol carburante a partir de caña de azúcar. El objetivo del algoritmo de síntesis fue minimizar el NPV. En el recuadro de marcadores, el primer número entre las llaves corresponde a la opción de la sección de transformación biológica: 0 – un CSTR, 1 – dos CSTR en serie, 2- tres CSTR en serie, 3 – cuatro CSTR en serie. El segundo número entre llaves corresponde a la opción de la sección de separación y deshidratación: 0 – destilación extractiva, 1 – adsorción con tamices moleculares.

Los dos conjuntos de configuraciones obtenidos al aplicar el procedimiento de síntesis desarrollado arrojaron soluciones que entran en conflicto. Esta situación es típica cuando se emplea



una función multiobjetivo que considera indicadores económicos y ambientales simultáneamente. Para encontrar una decisión de compromiso entre dos o más criterios que entran en conflicto se debe determinar un conjunto de Pareto. Una solución hace parte de un conjunto óptimo de Pareto (también llamado conjunto no inferior) si no existe una solución factible que disminuya algún criterio sin causar un incremento simultáneo en al menos otro criterio. En el presente trabajo, se emplearon dos métodos para determinar la localización del conjunto no inferior en el espacio de los dos objetivos NPV y PEI (frente de Pareto). En el primero se aplicó el enfoque del proceso jerárquico analítico (AHP). Para ello, se usó la función ponderada de AHP definida por la ecuación (5.1) para la formulación de diferentes funciones objetivo cambiando los factores de peso entre los criterios económicos y ambientales.

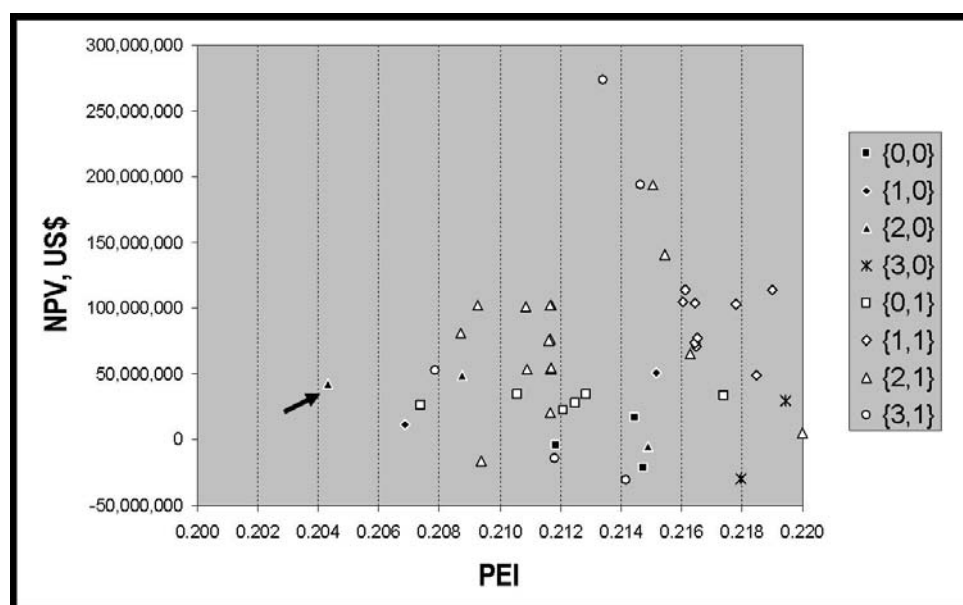


Figura 8.3. Gráfica del valor presente neto (NPV) vs. el impacto ambiental potencial (PEI) para la producción de alcohol carburante a partir de caña de azúcar. El objetivo del algoritmo de síntesis fue minimizar el PEI. En el recuadro de marcadores, el primer número entre las llaves corresponde a la opción de la sección de transformación biológica: 0 – un CSTR, 1 – dos CSTR en serie, 2- tres CSTR en serie, 3 – cuatro CSTR en serie. El segundo número entre llaves corresponde a la opción de la sección de separación y deshidratación: 0 – destilación extractiva, 1 – adsorción con tamices moleculares.

El segundo método implicó la modificación de la formulación del problema de MINLP. En este caso, requirió que el procedimiento de síntesis identificara la mejor solución mediante la minimización del NPV mientras que el PEI se convirtió en una restricción del tipo de desigualdad de acuerdo a la formulación reportada por Subramanyan [11]. De esta manera, la formulación del problema de MINLP es la siguiente:

Minimizar  $NPV$ ,

sujeto a:

$$h(x, y) = 0, \quad (8.1)$$

$$g(x, y) \leq 0,$$

$$PEI \leq L$$

donde la función a minimizar es el  $NPV$ ,  $x$  es el vector de variables continuas del sistema (presión, temperatura, fracciones de vapor, concentraciones, tiempos de residencia, tasas de interés, etc.),  $y$  es el vector de variables discretas (número de platos, tipos de conexiones entre las unidades de proceso, tipo de fluidos de servicio, etc.),  $h$  es el vector de restricciones del tipo de igualdad que depende tanto de variables continuas como de variables discretas (generalmente los modelos del sistema),  $g$  es el vector de restricciones del tipo de desigualdad,  $L$  es el valor límite impuesto como restricción para el criterio ambiental. Al resolver repetidamente el problema (8.1) para diferentes  $L$ , es decir restringiendo la solución del problema a diferentes valores del PEI que correspondan a los valores máximos y mínimos que adquiere la función  $NPV$ , se puede obtener el conjunto de Pareto.

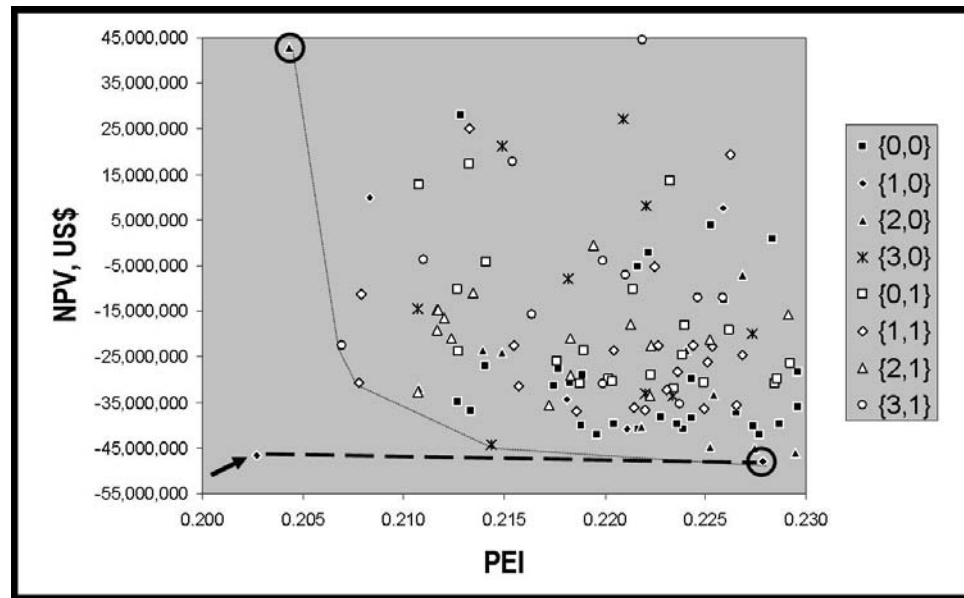


Figura 8.4. Gráfica del valor presente neto (NPV) vs. el impacto ambiental potencial (PEI) para la producción de alcohol carburante a partir de caña de azúcar. En la gráfica se ubican las soluciones correspondientes al frente de Pareto (línea a trazos).

Los resultados obtenidos cuando se aplicaron estos dos métodos se muestran en la Figura 8.4. El conjunto de soluciones conectadas con segmentos de líneas rectas correspondieron a la primera aproximación del frente de Pareto, el cual no consideró la configuración indicada por la

flecha. Esta “curva” candidata a conjunto de Pareto consideró los dos puntos extremos que representan las soluciones para el mínimo NPV y el mínimo PEI (los puntos dentro de los círculos en la figura). Las configuraciones localizadas a lo largo de esta línea segmentada representan los compromisos entre estos dos objetivos. Sin embargo, una de las soluciones óptimas obtenidas cuando se empleó como función objetivo el AHP calculado con los factores de ponderación sugeridos en [12, 13], mostró un excelente desempeño ambiental (de hecho el mejor desempeño considerando todas las corridas del algoritmo genético) y un valor del criterio económico muy bueno. Esta solución se indica en la figura con la flecha. La configuración obtenida tiene un PEI de 0,2027 que es menor que la mejor solución previa del objetivo ambiental y un NPV de -46,73 mill. de dólares, el cual es ligeramente mayor que la mejor solución del criterio tecno-económico obtenida sin restricciones ambientales. La configuración óptima así encontrada que responde muy bien a ambos criterios corresponde a un esquema con un solo biorreactor con un valor de purga de células bajo, un tiempo de residencia de cerca de 8 h y un esquema de deshidratación mediante destilación extractiva. De esta manera, las 20 variables continuas y las 2 variables discretas se ajustaron automáticamente para la obtención de las configuraciones óptimas del frente de Pareto.

## 8.2. Síntesis de una Configuración Óptima para la Producción de Etanol a partir de Biomasa Lignocelulósica

El objetivo de esta parte del trabajo fue aplicarla estrategia basada en optimización a fin de sintetizar en forma preliminar varios esquemas tecnológicos para la producción de etanol a partir de biomasa lignocelulósica empleando una función de retorno neto como criterio técnico-económico de evaluación directamente relacionado con los costos de capital y de operación. El sistema analizado comprende la realización de la etapa de transformación biológica de la biomasa lignocelulósica ya pretratada mediante diferentes opciones tecnológicas (hidrólisis y fermentación separadas, sacarificación y fermentación simultáneas, sacarificación y co-fermentación simultáneas), y la etapa de separación y deshidratación de etanol por destilación extractiva. La corriente inicial que entra al sistema contiene los principales componentes que se forman después del pretratamiento de la biomasa empleando ácido diluido a saber celulosa, pentosas (principalmente xilosa), glucosa, lignina y agua. El sistema debe procesar esta corriente de tal manera que el producto final tenga un contenido de etanol mayor que 99,5% molar (alta pureza).

En este caso, no se consideraron dentro de la estrategia propuesta de síntesis de procesos las etapas de pretratamiento de la biomasa, de destoxificación de la biomasa pretratada y de tratamiento de efluentes, por lo que el estudio de caso considerado contempla la producción de etanol a partir de biomasa lignocelulósica pretratada y destoxificada. La celulosa se hidroliza mediante enzimas celulolíticas las cuales se adicionan en el reactor enzimático. La hidrólisis de este

polímero conduce a la formación de celobiosa y glucosa. A su vez, la celobiosa se hidroliza formando dos moléculas de glucosa. Tanto la glucosa como la celobiosa inhiben la acción de las celulasas. La glucosa formada en la etapa de hidrólisis se convierte en etanol mediante levaduras de la especie *Saccharomyces cerevisiae* la cual también aprovecha la glucosa formada durante el pretratamiento de la biomasa lignocelulósica, etapa durante la cual se hidroliza la hemicelulosa formando diferentes tipos de azúcares como pentosas (principalmente xilosa), así como hexosas (principalmente glucosa). Es posible llevar a cabo la transformación microbiana tanto de las hexosas como de las pentosas para su conversión hasta etanol (co-fermentación). Para ello se requiere de microorganismos capaces de asimilar ambos tipos de azúcares. Aunque en la naturaleza existen estos microorganismos, su eficiencia en la producción de etanol no es muy alta. Por ello se han desarrollado microorganismos modificados genéticamente capaces de asimilar simultáneamente glucosa y xilosa como en el caso de varias cepas recombinantes de la bacteria formadora de etanol *Zymomonas mobilis*.

### 8.2.1. Superestructura y Particularidades del Problema de MINLP

Las transformaciones biológicas (hidrólisis enzimática y fermentaciones) se describieron por modelos cinéticos que consideraron la hidrólisis de la celulosa, la formación y consumo de glucosa, el crecimiento celular y la biosíntesis de etanol (ver Capítulo 6) [14]. Cuando se consideró la co-fermentación usando bacterias recombinantes se empleó el modelo reportado por Leksawasdi *et al.* [15]. Se asumió que los biorreactores en donde se llevan a cabo estas transformaciones trabajan en régimen continuo. Las relaciones cinéticas se incorporaron dentro del paquete *Jacaranda* mediante una interfaz con el software *Octave* versión 2.9.9 que permitió la resolución de los balances de materia de los biorreactores mediante los módulos correspondientes de solución de sistemas de ecuaciones no lineales. Para asegurar la convergencia de los balances se implementó una continuación homotópica simple a partir de los valores de frontera del sistema.

La función objetivo usada en este caso se definió como el retorno neto el cual corresponde al valor del etanol producido menos los costos anualizados de producción que son una función de los costos de capital y de operación. Para los biorreactores continuos los costos de capital y de operación están relacionados directamente con sus tiempos de residencia promedio. Los costos de capital de las unidades de destilación están relacionados con la velocidad del vapor dentro de las columnas y con el número de platos, mientras los costos de operación tienen relación con el consumo energético (principalmente la carga calórica de los rehervidores).

La superestructura del problema de síntesis se relaciona en la Figura 8.5. La etapa de transformación biológica tiene tres rutas para su realización (variables enteras) las cuales involucran diferentes tipos de biorreactores. La primera opción representa el proceso de hidrólisis y fermentación separadas (HFS) que hace uso de un reactor enzimático seguido de un fermentador de

hexosas. La segunda opción corresponde a la sacarificación y fermentación simultáneas (SFS) en donde se lleva a cabo en un mismo biorreactor tanto la hidrólisis enzimática de la celulosa (sacarificación) como la fermentación de la glucosa formada mediante *Saccharomyces cerevisiae*. La tercera opción implica la realización simultánea en una misma unidad de la hidrólisis de la celulosa con enzimas, y la fermentación tanto de hexosas (glucosa) como de pentosas (xilosa) por células recombinantes de *Zymomonas mobilis*, proceso conocido como sacarificación y co-fermentación simultáneas (SCFS). La etapa de separación y deshidratación del etanol consiste de tres columnas de destilación: columna de concentración, columna extractiva y columna de recuperación del disolvente.

El número de grados de libertad se limitó al definir las variables a manipular. Específicamente se ha escogido manipular los tiempos de residencia de cada reactor y algunas de las relaciones de recuperación de los componentes clave ligero y pesado en los destilados de las columnas de destilación. Se manipulan cuatro variables correspondientes a los tiempos de residencia de cuatro biorreactores (un biorreactor de SFS, un biorreactor de SCFS y los dos biorreactores necesarios para el proceso de HFS). Igualmente se manipulan seis variables más que corresponden a las relaciones de recuperación de los componentes clave en las tres columnas de destilación del esquema de destilación extractiva (ver notación en la Tabla 8.1). Así se tienen 10 variables reales (continuas). La superestructura emplea además una variable entera (discreta) para identificar la ruta de procesamiento en la etapa de transformación biológica (0 – SFS, 1- SCFS, 2 – HFS). De esta manera es posible definir todas las posibles combinaciones de diagramas alternativos incluidos en la superestructura estudiada (ver Figura 8.5).

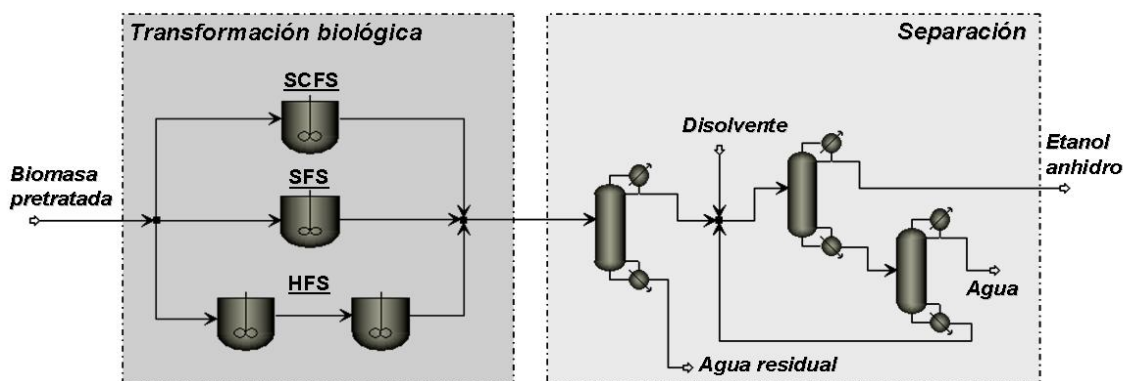


Figura 8.5. Superestructura de las etapas de transformación biológica y separación para la producción de alcohol carburante a partir de biomasa. HFS – hidrólisis y fermentación separadas; SFS – sacarificación y fermentación simultáneas; SCFS – sacarificación y co-fermentación simultáneas. 1 – columna de concentración, 2 – columna extractiva, 3 – columna de recuperación del disolvente (etilenglicol).

### 8.2.2. Resultados

Los resultados obtenidos para un total de 11 corridas del algoritmo MINLP utilizado se muestran en la Tabla 8.1. Estos datos permiten identificar la configuración que incluye el proceso de SCFS como la de mejor desempeño considerando el valor de la función objetivo. También se observa que este desempeño se logra a valores relativamente altos del tiempo de residencia del reactor de SCFS (alrededor de 156 h).

Los resultados alcanzados son razonables dado el mayor nivel de integración logrado con la configuración del tipo de SCFS. Precisamente la implementación de un esquema de integración reacción-reacción en el que en una misma unidad se llevan a cabo tanto la hidrólisis enzimática de la celulosa como la co-fermentación, posibilita la reducción del efecto inhibitorio causado por la glucosa sobre las celulasas debido a que este azúcar es consumido por los microorganismos tan pronto como se forma. Adicionalmente, la posibilidad que brindan las bacterias recombinantes de asimilar tanto xilosa como glucosa para su conversión a etanol, permite un aumento de la cantidad global de producto final y, por lo tanto, de la productividad volumétrica del etanol. Lo anterior se ve reflejado claramente en la función objetivo la cual es maximizada con este tipo de integración. Este mejor aprovechamiento de los azúcares disponibles en la corriente de entrada al sistema no es característico del proceso de SFS debido a que las levaduras utilizadas no tienen la capacidad de asimilar la xilosa, lo que disminuye la productividad del proceso. De hecho se puede considerar que el desarrollo de cepas recombinantes hace posible una mejor integración reacción-reacción a nivel molecular dentro de las células microbianas. Por su parte, el proceso convencional de HFS implica el empleo de un biorreactor adicional (la hidrólisis enzimática y la fermentación se llevan a cabo en diferentes unidades) lo que se traduce en un aumento de los costos de capital.

El paquete *Jacaranda* permitió la determinación de los valores de los parámetros de operación correspondientes a la etapa de separación. En particular, los caudales de las corrientes de reposición y recirculación de etilenglicol fueron determinados automáticamente. Cabe anotar que los valores de la relación de recuperación (la relación entre el número de moles del componente clave en la corriente del destilado o de los fondos con respecto al número de moles de ese mismo componente en la corriente de alimentación de la unidad de destilación) para la columna de concentración tendieron a los valores superiores del intervalo de variación definido como restricción en el algoritmo MINLP. En el caso de la columna extractiva, y debido a los requerimientos de pureza del producto final, la relación de recuperación del etanol en el destilado también tendió en las diferentes alternativas tecnológicas generadas por el paquete *Jacaranda* hacia los valores superiores del intervalo de variación definido. Precisamente los valores de la recuperación de los componentes clave tienen relación directa con los costos de capital (a través de la determinación del número de etapas) y con los costos energéticos (a través de la determinación del número de reflujo) conforme se infiere del método de FUG.

La última columna de la Tabla 8.1 es un indicador del esfuerzo computacional requerido para la solución del problema planteado de síntesis de procesos. En general, cada corrida del algoritmo MINLP usando el paquete *Jacaranda* consumió cerca de 3,5 h utilizando un computador personal con un procesador Intel Celeron de 2,8 GHz y 768 MB de RAM. Estos resultados preliminares demuestran que el algoritmo genético empleado por *Jacaranda* maneja la complejidad del problema de diseño estudiado de una manera robusta en relación con las dificultades numéricas que puedan surgir. Las soluciones obtenidas muestran variabilidad en la opción tecnológica para la etapa de transformación biológica. De 11 diferentes corridas cuatro de las soluciones correspondieron a configuraciones del tipo de SCFS (dos de ellas con los mejores valores de la función objetivo), seis soluciones correspondieron al proceso de SFS y una solución a la configuración de HFS. Finalmente cabe anotar que los resultados obtenidos en este trabajo concuerdan conceptualmente con los resultados obtenidos empleando el enfoque de síntesis de procesos basada en conocimiento para el sistema estudiado. Así, en el Capítulo 7, en donde se analizó la producción de etanol a partir de biomasa lignocelulósica empleando simuladores comerciales, se mostraron las ventajas de las configuraciones tecnológicas que involucran un alto grado de integración de procesos del tipo reacción-reacción a través de tecnologías como la de SCFS. De esta manera, la estrategia basada en optimización ofrece una vía alternativa para abordar en forma genérica este tipo de problemas durante el diseño de procesos biotecnológicos.

### 8.3. Consideraciones Finales

Este trabajo demostró la aplicación exitosa de la estrategia basada en optimización para la síntesis de procesos de producción de alcohol carburante a partir de caña y de bagazo. Se requiere afinar el procedimiento de síntesis desarrollado mediante el afinamiento de los métodos estocásticos de optimización a fin de mejorar la convergencia durante la solución del problema del tipo MINLP. Adicionalmente se requiere la adición de más alternativas para las etapas de transformación biológica y de separación y deshidratación involucrando en particular procesos integrados. Al respecto, las alternativas que involucraron un mayor grado de integración mostraron un mejor desempeño. Para la etapa de deshidratación de etanol, la destilación extractiva arrojó los mejores indicadores, aunque durante la minimización de la función objetivo ambiental, la mayoría de las soluciones cercanas a la óptima correspondieron a la deshidratación con tamices moleculares. De otro lado, los dos métodos empleados para la obtención del conjunto de Pareto arrojaron una muy buena solución de compromiso entre el criterio económico y el ambiental. La comparación de las dos estrategias de síntesis de procesos muestra su coincidencia en la definición de un proceso que incluya tanto el reciclaje de células como una cascada de CSTR como el de mejor desempeño en el caso de la caña de azúcar. Para el proceso que emplea biomasa lignocelulósica (bagazo), ambas estrategias también indicaron que entre más integrado sea el proceso mayor es la efectividad de la

conversión de la materia prima en etanol y menor es el impacto ambiental. Se presentaron divergencias en el tipo de esquema de deshidratación las cuales se pueden explicar por la diferencia entre los modelos de costos empleados por el simulador comercial y las correlaciones de costos introducidas en la formulación del problema de MINLP.

## 8.4. Referencias

1. 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.
2. 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.
3. Laing M.D., Fraga E.S. (1997). A case study on synthesis in preliminary design. *Computers and Chemical Engineering*, 21(Suppl.): S53-S58.
4. Steffens M.A., Fraga E.S., Bogle I.D.L. (1999). Synthesis of bioprocesses using physical properties data. *Biotechnology and Bioengineering*, 68(2): 218-230.
5. 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.
6. Guan J., Hu X. (2003). Simulation and analysis of pressure swing adsorption: ethanol drying process by the electric analogue. *Separation and Purification Technology*, 31: 31-35.
7. Edgar T.F., Himmelbleau D.M., Lasdon L.S. (2001). *Optimization of Chemical Processes*. New York: McGraw-Hill. 651 p.
8. Kelley C.T. (1999). *Iterative Methods for Optimization*. Philadelphia, USA: SIAM. 180 p.
9. Goldberg D.E. (1989). *Genetic Algorithms in Search, Optimization and Machine Learning*. Reading, MA, EUA: Addison-Wesley. 432 p.
10. van Laarhoven P.J., Aarts E.H. (1987). *Simulated Annealing: Theory and Applications*. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers. 204 p.
11. Subramanyan K., Diwekar U.M., Goyal A. (2004). Multi-objective optimization for hybrid fuel cells power system under uncertainty. *Journal of Power Sources*, 132: 99-112.
12. 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.
13. Dechanpanya W. (1998). *Chemical process analysis of economic and environmental performance: Creating the design enhancement to AHP ranking (DEAR) software design aid*. Michigan Technological University: Houghton, MI, USAp.
14. South C.R., Hogsett D.A.L., Lynd L.R. (1995). Modeling simultaneous saccharification and fermentation of lignocellulose to ethanol in batch and continuous reactors. *Enzyme and Microbial Technology*, 17: 797-803.
15. 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.



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 *Jacaranda*.

Nº	Etapa de transformación biológica		Etapa de separación						Valor función objetivo, US\$/año	Número de evaluaciones de expresiones
	Ruta	Tiempo de residencia, h	RdEt1	RfAg1	RdEt2	RdAg2	RdAg3	RdEg3		
1	HFS	96,52 + 12,14*	0,990	0,999	0,998	0,001	0,990	0,010	742.844	117.968
2	SCFS	103,37	0,990	0,999	0,998	0,018	0,966	0,003	2.061.260	119.548
3	SFS	104,83	0,990	0,999	0,998	0,011	0,995	0,010	1.120.093	118.487
4	SCFS	155,49	0,989	0,992	0,996	0,007	0,054	0,016	2.384.282	125.302
5	SCFS	156,86	0,990	0,987	0,998	0,007	0,951	0,018	2.396.752	123.718
6	SFS	45,35	0,990	0,999	0,990	0,022	0,964	0,010	573.642	109.783
7	SFS	51,60	0,990	0,999	0,994	0,001	0,953	0,012	640.888	119.183
8	SFS	71,29	0,990	0,999	0,990	0,026	0,973	0,003	827.826	106.100
9	SFS	74,43	0,990	0,999	0,997	0,034	0,958	0,010	862.348	108.257
10	SFS	104,69	0,990	0,998	0,995	0,001	0,953	0,010	1.115.336	111.314
11	SCFS	141,51	0,990	0,996	0,999	0,018	0,957	0,002	2.308.330	120.260

\* El primer tiempo de residencia corresponde al reactor enzimático para la hidrólisis de celulosa mientras el segundo tiempo de residencia corresponde al fermentador.

*Rd* y *Rf* – relaciones de recuperación en el destilado y en los fondos, respectivamente, definidas para los siguientes componentes clave: *Et* – etanol, *Ag* – agua, *Eg* – etilenglicol. 1 – columna de concentración, 2 – columna extractiva, 3 – columna de recuperación.

## **9. Transferencia Tecnológica**

### **9.1. Consideraciones generales**

Para un país como Colombia, donde los recursos para llevar a cabo investigación y desarrollo tecnológico son limitados, se requiere que los resultados de la investigación tengan un impacto social, más aún cuando las actividades investigativas se adelantan con fondos públicos. Por ello, se planteó como objetivo adicional de la presente tesis adelantar acciones tendientes a la apropiación social del conocimiento generado a fin de lograr un impacto relevante sobre el entorno social. Teniendo en cuenta la naturaleza del trabajo desarrollado, la mencionada apropiación se tradujo en la transferencia tecnológica de los resultados obtenidos en primer término, a comunidades rurales específicas, y en segundo término, al sector productivo en general. Como estrategia de transferencia tecnológica se diseñó y puso en marcha una planta piloto para la producción de alcohol carburante.

Los resultados alcanzados al aplicar los dos enfoques de síntesis de procesos tratados en esta tesis posibilitaron obtener la información necesaria para el diseño de la primera fase de una planta piloto para la producción de alcohol carburante a partir de diferentes materias primas, en primer lugar, de las estudiadas en este trabajo. El propósito de la planta piloto es servir de unidad modelo para la implementación de plantas para la producción de alcohol carburante de pequeña escala que operen en zonas rurales o cabeceras municipales con gran disponibilidad de materias primas y potencial agroindustrial. De esta manera, la planta piloto permitirá realizar tareas de transferencia tecnológica a comunidades específicas o a industriales y empresarios interesados en desarrollar proyectos relacionados con los biocombustibles. Además, la planta piloto será fuente de datos experimentales para la estructuración de paquetes tecnológicos, en lo posible con vinculación del sector productivo, que serán ofrecidos ya sea a los industriales colombianos o grupos de emprendedores respaldados por el sector público o privado. Lo anterior es particularmente importante en el caso de la implementación de diferentes tecnologías que involucran la integración de procesos o el aprovechamiento de materias primas alternativas como los residuos lignocelulósicos. Esta planta piloto cumplirá funciones de formación tanto de ingenieros como de técnicos y tecnólogos que operarán las plantas comerciales que se construyan, en primer término, en las diferentes comunidades rurales del Departamento de Caldas. Finalmente, la planta piloto se constituirá en una valiosa herramienta para llevar a cabo proyectos de investigación relacionados con el aumento de la efectividad de los procesos de producción de bioetanol. En particular, la planta piloto permitirá corroborar en la práctica muchas de las configuraciones de proceso alternativas que se propongan durante la etapa de diseño o durante el perfeccionamiento de los procedimientos de síntesis de procesos empleando diferentes materias primas.

## 9.2. Planta Piloto

La primera fase comprendió el diseño de una planta piloto para la obtención de alcohol a partir de materiales ricos en azúcares (jugo de caña, miel, melazas) y en almidón (yuca, maíz). Luego de la fase de diseño, se encargó la construcción de los equipos. Adicionalmente y también como resultado de la aplicación de la información obtenida en esta disertación, se puso en marcha la planta piloto empleando caña de azúcar como materia prima. Los equipos se ubicaron inicialmente en las instalaciones de las Plantas Pilotos de Biotecnología y Agroindustria de la Universidad Nacional de Colombia sede Manizales. Los equipos que se diseñaron, construyeron y se pusieron en marcha en la primera fase se relacionan en la Tabla 9.1.

Tabla 9.1. Equipos diseñados y contruidos a nivel de planta piloto para la producción de alcohol carburante a partir de caña de azúcar.

<i>Equipos</i>	<i>Observaciones</i>
Molino de rodillos	Con capacidad de procesar más de 80 kg de caña en una hora
Generador de vapor	Calderín con capacidad de generar vapor a 80 psi; incluye válvula de seguridad, quemador a gas, resistencia eléctrica, mirilla de nivel
Biorreactor	Capacidad de 20 L, con agitación, impulsor de turbina abierta, motor, motorreductor, variador de la velocidad de agitación, tapa con 7 puertos, enchaquetado, en acero inoxidable
Unidad de separación y deshidratación	Columna de destilación empacada con reflujo, cuatro puertos para la alimentación a lo largo de la columna, rehervidor de 8 L, enfriador de fondos, condensador de dos pasos para la corriente de destilación, en acero inoxidable, caudal de alimentación: 20-50 L/h
	2 columnas de adsorción enchaquetadas, en acero inoxidable
	Condensador de dos pasos para la obtención de alcohol anhidro, en acero inoxidable
	Condensador de doble paso para la obtención del regenerado líquido, en acero inoxidable
	2 trampas de condensados, en acero inoxidable
	Bomba de alimentación
	Bomba de vacío
	Caja de monitoreo de temperatura
	Trampa de vapor
	Tuberías y accesorios

La vista general de la planta piloto (sin incluir el molino) se muestra en la Figura 9.1. En la primera fase se llevó a cabo la puesta en marcha de los equipos empleando miel de caña y caña de azúcar como materias primas. En particular, se inició la operación del fermentador con jugo de caña según se muestra en la Figura 9.2. Una vista frontal del sistema de agitación del fermentador y del generador de vapor se puede observar en la Figura 9.3. El sistema de separación de etanol consistió en una columna empacada con una caudal de alimentación de 20-50 L/h de caldo de

cultivo (mosto fermentado). Los detalles de la columna se ilustran en la Figura 9.4. El empaque está constituido por anillos Raschig de cerámica. El rehervidor de la columna se puede apreciar en la Figura 9.5.

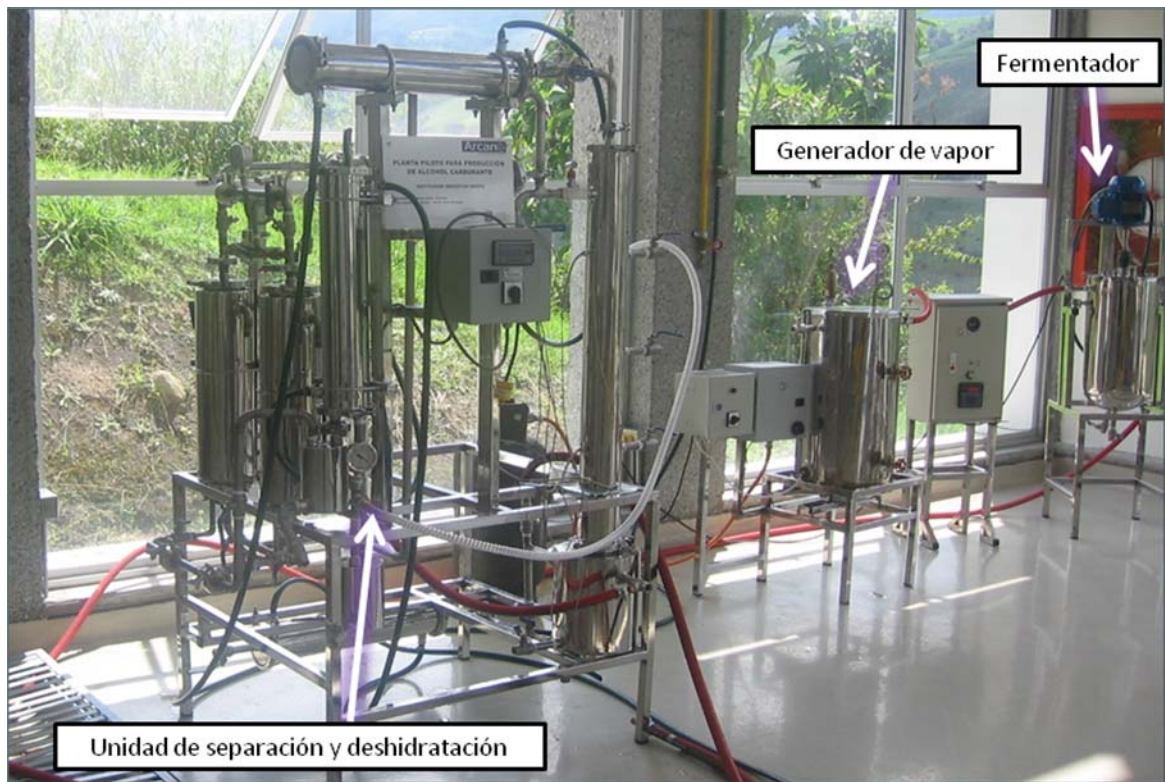


Figura 9.1. Vista general de la planta piloto para la producción de alcohol carburante (fase I).



Figura 9.2. Inicio de la operación del sistema de fermentación.



Figura 9.3. Vista frontal del sistema de agitación del fermentador y del generador de vapor.

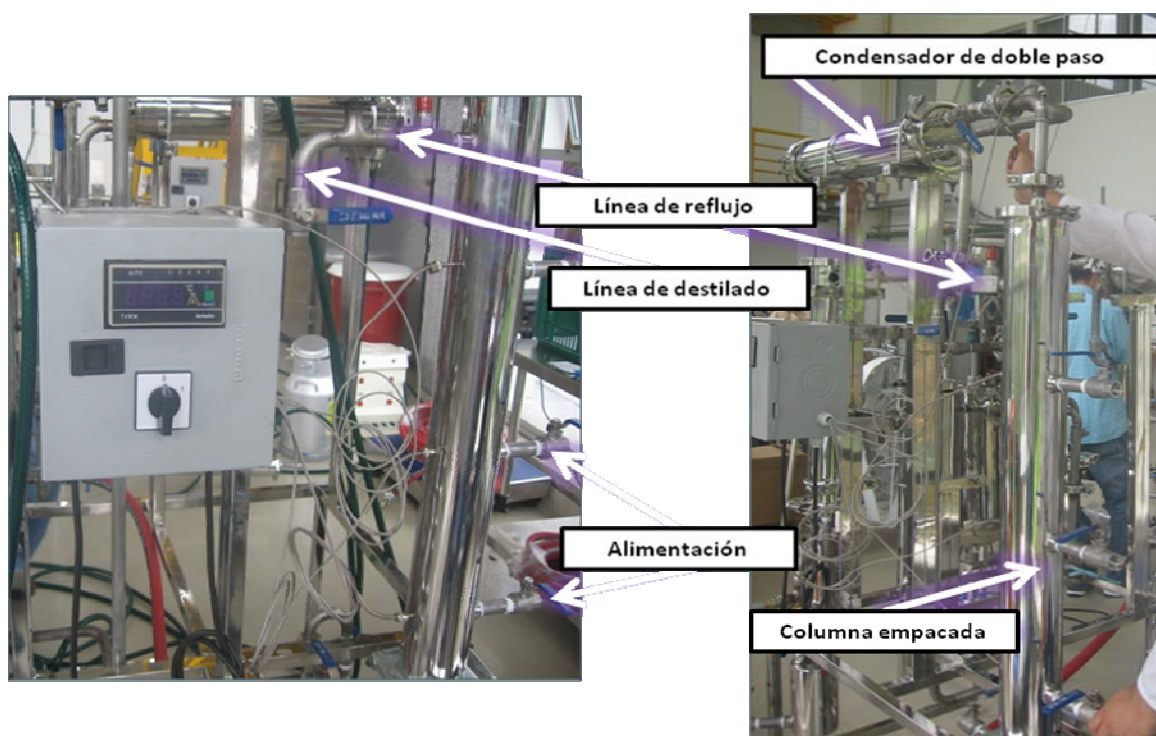


Figura 9.4. Detalles de la columna de destilación empacada.





Figura 9.5. Rehervidor de la columna de destilación.

El sistema de deshidratación se basó en dos lechos de adsorción que trabajan por vaivén de presión (PSA). La corriente de alimentación de este sistema corresponde a los vapores sobrecalentados ( $116^{\circ}\text{C}$ ) del destilado de la columna de destilación con altas concentraciones de etanol (88-92% en peso). Mientras uno de los lechos trabaja en régimen de adsorción bajo presión (1,5-2,5 atm), el otro lecho opera en régimen de desorción para la regeneración del material adsorbente en condiciones de vacío (0,15 atm). Parte de los vapores del producto (etanol anhidro) se usan para la regeneración del adsorbente (ver Figura 9.6). Se han iniciado los ensayos correspondientes al empleo de biomateriales como medio adsorbente (materiales amiláceos o lignocelulósicos modificados). Para la obtención del producto final, se emplea un condensador de doble paso que permite la condensación de los vapores de etanol y la recolección del alcohol carburante así obtenido (ver Figura 9.7).

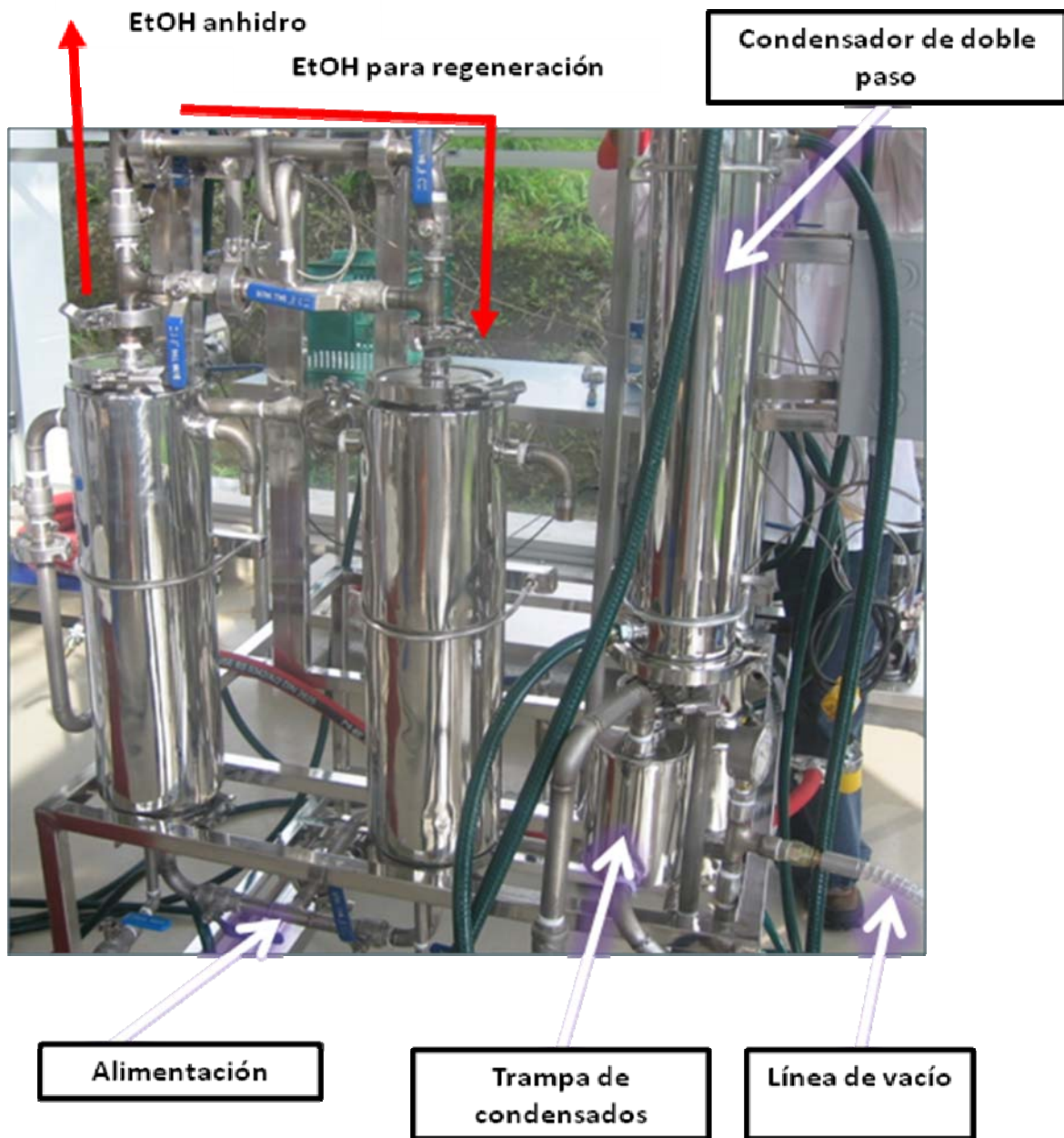


Figura 9.6. Unidad de deshidratación de etanol por adsorción.

### 9.3. Puesta en Marcha de la Planta Piloto

La puesta en marcha de los equipos diseñados como resultado de esta tesis y cuya construcción se encargó a una empresa local con base en dichos diseños, implicó el arranque y operación del molino, el fermentador y la unidad de separación y deshidratación empleando el

vapor de proceso generado en el calderín. Para ello se emplearon 800 kg de caña de azúcar previamente cortada. Las condiciones de operación de la planta piloto se definieron con base en los parámetros de operación de las diferentes etapas del proceso de producción de alcohol carburante a partir de caña de azúcar definidos en la presente tesis. En una primera aproximación, la fermentación se realizó por lotes durante un período de 36 a 48 h empleando levaduras convencionales. Se llevaron a cabo diferentes lotes de fermentación a fin de acumular el volumen suficiente de medio de cultivo (mosto fermentado) requerido para la operación continua de la torre de destilación. La columna se operó en forma estable durante 1,5 horas. El destilado resultante de la etapa de destilación se almacenó con el fin de realizar posteriormente su rectificación. La etapa de rectificación también se adelantó en régimen continuo durante un período de 20 min. En la etapa de deshidratación, se alimentó de nuevo a la columna de rectificación el volumen obtenido de alcohol rectificado operándose el condensador de dicha columna en régimen de condensación parcial. Lo anterior con el fin de que los vapores de etanol con una composición cercana a la azeotrópica se alimentaran directamente a la unidad de adsorción. La etapa de deshidratación se llevó a cabo empleando granos de maíz rotos como material adsorbente, lo que posibilitó la sustitución de las costosas zeolitas. Se tuvo especial cuidado de seguir un protocolo estricto de adsorción-desorción de acuerdo a las condiciones de operación correspondientes a la tecnología de adsorción por vaivén de presión (PSA, por sus siglas en inglés).

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.

<i>Etapas</i>	<i>Molienda</i>	<i>Fermentación</i>	<i>Destilación</i>	<i>Rectificación</i>	<i>Deshidratación</i>
<i>Indicador</i>	Azúcares en el jugo	EtOH en el caldo	EtOH en el destilado	EtOH en el destilado	EtOH
Planta piloto	13,4%	6,5% (vol.)	65%	90%	98,2%
Calculado	15,5%	7,1% (vol.)	52%	92%	99,6%

Los resultados preliminares de la puesta en operación de los equipos se relacionan en la Tabla 9.2 en donde se muestran los indicadores de mayor interés. La comparación de los datos obtenidos durante la puesta en marcha de los equipos con los datos calculados y generados durante la aplicación de las dos estrategias de síntesis de procesos empleadas en esta tesis, permiten demostrar la validez tanto de los planteamientos teóricos adoptados como de los resultados obtenidos al aplicar las metodologías desarrolladas de síntesis de procesos de producción de alcohol carburante. Es importante señalar que la puesta en marcha de la planta piloto no tuvo como objetivo validar los modelos matemáticos utilizados o el enfoque metodológico aplicado, sino mostrar la posibilidad de operar exitosamente los equipos bajo las condiciones contempladas en los procedimientos de síntesis correspondientes a algunas de las configuraciones tecnológicas identificadas como las de más alto desempeño cuando se utiliza caña de azúcar como materia prima. Por consiguiente, se requiere un trabajo posterior para la optimización a nivel experimental de las



condiciones de operación de la planta piloto. En este sentido, se prevé el mejoramiento de los indicadores de la etapa de deshidratación de alcohol carburante empleando para ello nuevos materiales adsorbentes de origen biológico obtenidos como resultado de investigaciones que se realizan en paralelo en el grupo de investigación en Procesos Químicos, Catalíticos y Biotecnológicos de la Universidad Nacional de Colombia sede Manizales.

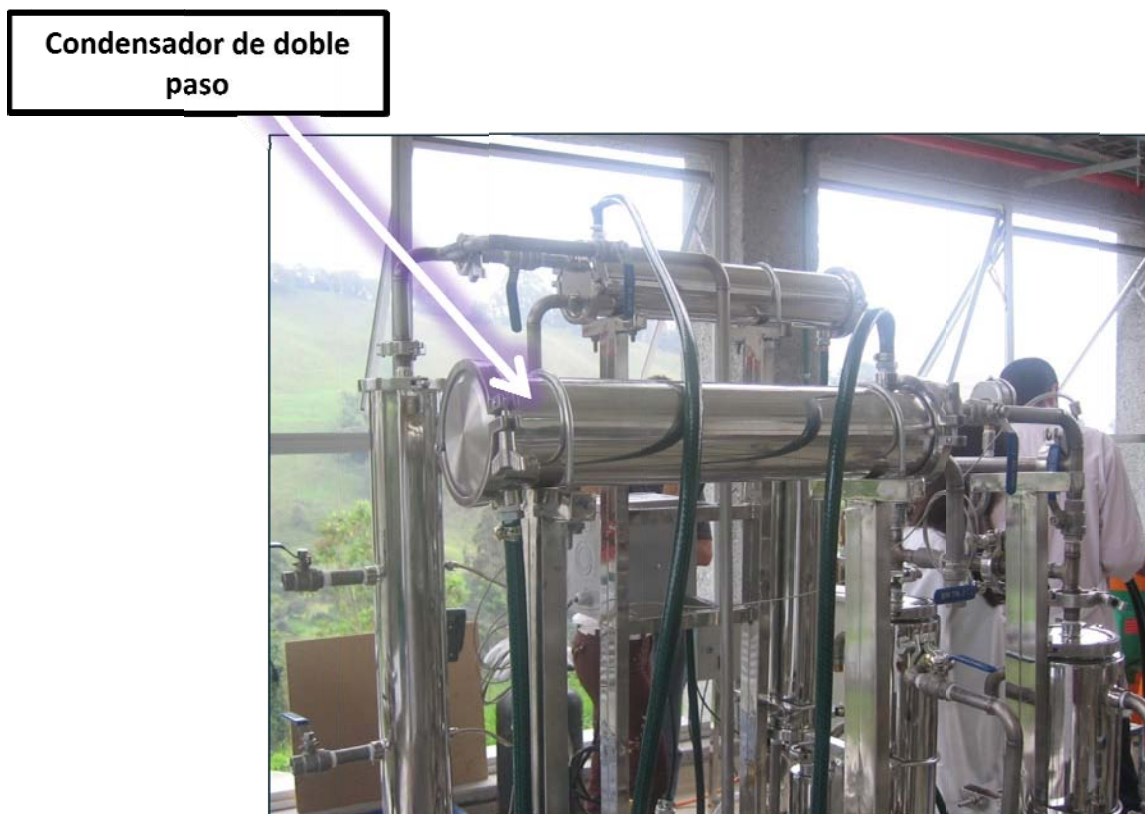


Figura 9.7. Condensador del producto.

En el corto y mediano plazo, la fase II de la planta piloto prevé el diseño, construcción y puesta en marcha de métodos alternativos de deshidratación de etanol, en primer lugar, de módulos de pervaporación. En la sección de fermentación, se proyecta la incorporación de un sistema de reciclaje de células y de otras etapas de fermentación. Asimismo, se planea la construcción de un biorreactor para llevar a cabo ensayos a nivel piloto del proceso de fermentación extractiva. En la fase III, se proyecta el diseño y construcción de equipos para el pretratamiento de materiales lignocelulósicos, así como la adaptación de los equipos disponibles para llevar a cabo la licuefacción de almidón. La operación de los procesos de hidrólisis enzimática y de fermentación en la planta piloto se realizará en régimen continuo (incluyendo procesos integrados como la sacarificación y fermentación simultáneas) lo que permite un aumento de la productividad y eficiencia del proceso global.

## 9.4. Apropiación Social del Conocimiento

El Plan de Desarrollo Departamental 2004-2007, Primero Caldas 100 años, incluyó como políticas agrícolas y agroindustriales, el fortalecimiento de las cadenas productivas y sus diferentes eslabones con alto valor agregado, buscando competitividad y el establecimiento de canales directos de comercialización para lograr su consolidación con visión subregional y criterios de competitividad, equidad social y sustentabilidad ecológica y ambiental. La administración departamental consideró que para el cumplimiento de los objetivos y la construcción en paralelo de un nuevo paradigma de desarrollo económico rural sustentable en el tiempo, se requería la intervención del sistema educativo a través de los colegios agropecuarios del departamento para transformarlos en colegios agroindustriales.

En este contexto, la construcción de los equipos de la planta piloto fue financiada por la Gobernación del Departamento de Caldas mediante el Proyecto ARCANO (Apropiación Rural de Competencias Agroindustriales para Nuevas Oportunidades en Caldas). El objetivo general de este proyecto es formar una nueva generación de jóvenes emprendedores rurales con capacidad para aprovechar las oportunidades que ofrece el mercado global para la oferta agropecuaria local, aprovechándola en todo su potencial de productos (frescos, orgánicos, transformados para usos alimentarios y no alimentarios) y servicios ambientales (captura de gas carbónico, ecoturismo, producción de agua, conservación de laderas). El proyecto se inició en agosto de 2006 con el apoyo financiero de la Gobernación de Caldas. A través de un convenio, el proyecto cuenta con la dirección científica y administrativa de la Universidad Nacional de Colombia sede Manizales y la cooperación del SENA y el Programa de las Naciones Unidas para el Desarrollo (PNUD).

En el marco del proyecto ARCANO, los equipos que conforman la planta piloto fueron trasladados al colegio agropecuario Docente Obispo ubicado en zona rural del municipio de Supía (Caldas) (ver Figura 9.8). La zona rural indicada se caracteriza por ser una región productora de panela en donde abundan pequeñas parcelas cultivadas con caña panelera las cuales cuentan en su mayoría con trapiches con diferente nivel de desarrollo tecnológico, generalmente medio y bajo. Las comunidades rurales asociadas a la economía de la panela tienen, por lo general, un bajo nivel de calidad de vida, lo cual está relacionado con los bajos márgenes de ganancias de los productores de panela. A lo anterior hay que sumar las grandes fluctuaciones en el precio de este producto lo que favorece (o se debe) a los intermediarios. Se considera que una manera de elevar el nivel de vida de estas comunidades es mediante el aumento del valor agregado de la producción de caña. Justamente, la producción de alcohol carburante tiene el potencial de generar e irradiar beneficios a los habitantes de esta región al incrementar el nivel de transformación de la producción agrícola. Para el efecto, la administración departamental está iniciando un programa de sustitución de

variedades y cepas de caña panelera de baja productividad por cepas de mayor productividad. Esta sustitución indudablemente implicará un aumento de la oferta de caña, el cual se contempla sea absorbido por la operación de plantas de producción de alcohol carburante de pequeña escala.

A fin de enfrentar el nuevo reto de la producción de alcohol carburante en esta zona de Caldas, el proyecto ARCANO tiene planteado la formación en competencias agroindustriales para la transformación de la caña en etanol a los estudiantes de los colegios agropecuarios. De lo anterior se deduce la finalidad del traslado de la planta piloto al colegio Docente Obispo. Actualmente se están adelantando las capacitaciones respectivas (ver Figura 9.9), las cuales no sólo están dirigidas a los estudiantes sino a los diferentes miembros de las comunidades asociadas a la producción de caña y panela. El objetivo principal en esta primera fase consiste, entonces, en sensibilizar a las comunidades y fomentar la formación de jóvenes emprendedores en el contexto de la producción de alcohol carburante; de esta manera se posibilita una verdadera apropiación social del conocimiento generado en la presente tesis. A mediano plazo y aprovechando la necesaria articulación de los diferentes actores de la cadena de la caña (proceso que debe ser liderado por la administración departamental y la academia), se contempla la estructuración de proyectos productivos para la producción comercial de etanol como biocombustible en plantas de pequeña o mediana capacidad. En este punto, los resultados de la presente tesis contribuirán al desarrollo de paquetes tecnológicos para la producción de alcohol carburante en las condiciones de nuestro país. Evidentemente, estos paquetes no sólo estarán orientados a comunidades rurales específicas, sino al sector productivo colombiano en general.



Figura 9.8. Detalle del traslado de la unidad de separación y deshidratación a las instalaciones del colegio agropecuario Docente Obispo de Supía (Caldas).



Figura 9.9. Capacitación de los estudiantes del colegio agropecuario Docente Obispo del municipio de Supía (Caldas).

# 10. Conclusiones

## 10.1. Contribuciones de la Tesis

Esta tesis presenta la aplicación de dos estrategias para la síntesis de procesos en el caso de la producción de alcohol carburante a partir de diferentes tipos de materias primas colombianas. La contribución del trabajo incluye los siguientes aspectos:

1. Desarrollo de herramientas de análisis para el diseño conceptual de la producción de alcohol carburante.

Se desarrolló un modelo matemático y un algoritmo de cálculo para la descripción y análisis de procesos de fermentación extractiva (en forma conjunta durante el desarrollo de otra tesis doctoral). Se propuso un método aproximado grafo-analítico para la identificación rápida de los estados estacionarios factibles de este proceso el cual se aplicó al caso de la producción de alcohol carburante. Este método permite la evaluación rápida, con un requerimiento mínimo de información, de las condiciones de operación factibles del proceso de fermentación extractiva. Igualmente, se adaptó un algoritmo de cálculo para el análisis de la deshidratación de etanol por pervaporación.

2. Aplicación del enfoque basado en conocimiento para la síntesis de procesos de producción de alcohol carburante.

Se desarrolló y aplicó a la producción de alcohol carburante a partir de tres tipos de materias primas un procedimiento de generación sistemática de alternativas empleando un enfoque jerárquico heurístico. La metodología de síntesis, basada en el modelamiento y simulación, hizo énfasis en la utilización de procesos integrados (particularmente, procesos de reacción-reacción). Esta metodología permitió identificar esquemas tecnológicos integrados de alto desempeño considerando criterios técnicos, económicos y ambientales. Este tipo de generación sistemática de alternativas para el caso de la producción de bioetanol no se ha divulgado con anterioridad en la literatura.

3. Formulación matemática del problema de síntesis de procesos de producción de alcohol carburante.

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 implementó el diseño de una superestructura que

hace uso tanto de modelos detallados como cortos. Se desarrollaron los procedimientos específicos de cálculo y los métodos de interfaces correspondientes.

#### 4. Obtención de las mejores soluciones para el problema de síntesis usando la estrategia basada en optimización

Se resolvió el problema de MINLP formulado por primera vez 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 tecnológicos y ambientales. La aplicación de la estrategia basada en optimización para la síntesis de procesos de producción de etanol no se ha divulgado con anterioridad en la literatura.

Las soluciones encontradas implicaron la ejecución de 325 corridas de un algoritmo genético integrado en el sistema Jacaranda para el caso de la producción de etanol a partir de caña de azúcar, y de 116 corridas para el etanol producido a partir de bagazo de caña. La duración promedio de cada corrida para el primer caso fue de 15 minutos, mientras que para el segundo caso fue de 45-60 minutos. El número de configuraciones tecnológicas incluidas en el procedimiento de síntesis fue de 16 para la caña de azúcar si se tiene en cuenta sólo la topología del diagrama de proceso, pero si se consideran las variables continuas definidas como variables de diseño, el número de configuraciones incluidas fue de 1600. Para el bagazo de caña se incluyeron cerca de 1080 configuraciones diferentes.

#### 5. Demostración de la efectividad de la integración de procesos.

La aplicación del principio de integración al diseño de procesos de producción de etanol mostró un gran potencial en la síntesis de configuraciones de alta eficiencia en cuanto a costos y amigables con el medio ambiente. Los modelos de integración reacción-reacción y reacción-separación empleados describieron adecuadamente el comportamiento de los sistemas analizados, lo que confirmó la validez de los planteamientos teóricos adoptados durante el análisis y síntesis de procesos de producción de alcohol carburante. Lo anterior se ilustra en la Tabla 10.1 para algunos indicadores relevantes de procesos integrados publicados en la literatura para esquemas tecnológicos que reportan datos experimentales comparados con los resultados obtenidos en la presente disertación al aplicar los procedimientos desarrollados de síntesis de procesos.

#### 6. Herramienta de soporte en la toma de decisiones.

Los resultados obtenidos en esta tesis serán la base para la planeación de futuros estudios experimentales a nivel de planta piloto y de unidades semi-industriales. La información generada

durante los procedimientos de síntesis apoyará la toma de decisiones sobre la conveniencia de emplear materias primas específicas en las condiciones de Colombia así como sobre la selección de las tecnologías más eficientes económicamente y más amigables con el medio ambiente. Se identificó que el maíz no es una materia prima apropiada para la producción de alcohol carburante en nuestro país. La yuca, por su parte, se constituye en una opción potencial para el montaje y operación de plantas de producción de pequeña escala en zonas determinadas como la costa atlántica y algunas regiones del bajo y medio Magdalena. La caña de azúcar es definitivamente la mejor opción de materia prima para la obtención de bioetanol. Existe, sin embargo, un gran potencial para aumentar la efectividad del proceso de conversión global de la caña si se considera la integración de una línea de producción de etanol a partir de bagazo al proceso productivo que emplea caña de azúcar como materia prima.

Tabla 10.1. Comparación de algunos indicadores de diferentes procesos integrados para esquemas tecnológicos reportados en la literatura y en la presente tesis.

<i>Proceso</i>	<i>Materia prima</i>	<i>Indicador</i>	<i>Unidades</i>	<i>Literatura</i>	<i>Refer.</i>	<i>Esta tesis</i>
SFS	Maíz	Rendimiento	L EtOH/ ton	409,8	[1]	446,5
	Yuca	Rendimiento	L EtOH/ ton	-		166,8
	Madera dura	EtOH en caldo	g/L	20,6	[2]	32,9
		Rendimiento	L EtOH/ ton	118,3	[2]	131,3
	Bagazo	Rendimiento	L EtOH/ ton	-		153,8
SCFS	Madera dura	EtOH en caldo	g/L	50,0	[3, 4]	59,1
		Rendimiento	L EtOH/ ton	147,0	[3, 4]	152,6
	Bagazo	Rendimiento	L EtOH/ ton	-		158,25
Fermentación extractiva	Glucosa	Productividad	g/(L*h)	48,0	[5, 6]	
	Hidrolizado de biomasa	Productividad	g/(L*h)	-		54,79

SFS – sacarificación y fermentación simultáneas, SCFS –sacarificación y co-fermentación simultáneas.

## 7. Diseño y puesta en marcha de una planta piloto para transferencia tecnológica.

Como resultado del estudio realizado en la presente disertación, se diseñó una planta piloto para la producción de alcohol carburante a partir de diferentes materias primas. Con base en los diseños se encargó la construcción de los equipos y se inició la puesta en marcha de la planta en su primera fase. Esta planta piloto tiene el objetivo de servir de unidad modelo para la implementación de plantas de producción de etanol de pequeña escala que operen en comunidades rurales específicas de nuestro país. Este proceso de transferencia tecnológica tendiente a la apropiación social del conocimiento generado por parte de las comunidades ya se inició en el caso del municipio de Supía (Caldas).

## 10.2. Recomendaciones

Los resultados directos de esta tesis permiten definir las configuraciones de mejor desempeño tanto tecno-económico como ambiental para la producción de bioetanol a partir de las tres materias primas estudiadas. El objetivo de esta valiosa información es apoyar a los industriales, empresarios y comunidades interesados en la ejecución de proyectos de producción de alcohol carburante aprovechando las posibilidades que ofrece nuestro país, principalmente en cuanto a disponibilidad de biomasa (cultivos ricos en azúcares y almidón y materiales lignocelulósicos). Igualmente, la información detallada de estas configuraciones puede soportar los procesos productivos ya implementados en las destilerías de gran tamaño vinculadas al sector azucarero que están en operación actualmente. A pesar de que estas destilerías fueron construidas y montadas mediante la modalidad de *llave en mano*, en un futuro muy cercano la ingeniería nacional deberá empezar a ofrecer soluciones tecnológicas que aumenten la productividad, rendimiento y conversión de las materias primas, así como la rentabilidad global del proceso en un contexto de aumento progresivo de las exigencias ambientales. Por ello, los resultados presentados aquí son un punto de partida en la búsqueda del aumento de la efectividad de tales procesos. En la Tabla 10.2 se sintetizan las configuraciones recomendadas al sector productivo como resultado de la presente tesis, las cuales se ilustran en las Figuras 10.1-10.3 para cada una de las materias primas estudiadas.

## 10.3. Trabajo Futuro

Entre los trabajos y proyectos que actualmente se adelantan en el grupo de investigación que se han derivado directamente de la presente disertación cabe mencionar los siguientes:

- Una tesis de doctorado concerniente a la investigación de la estabilidad de los biorreactores para la producción de alcohol carburante.
- Una tesis de maestría sobre el estudio experimental del proceso de sacarificación y co-fermentación simultáneas de residuos forestales y de la agroindustria del café.
- Una tesis de maestría sobre la utilización de materiales amiláceos y lignocelulósicos en la deshidratación de etanol.
- Implementación de métodos adicionales, tanto rigurosos como aproximados, para la inclusión de nuevos esquemas y alternativas de producción de bioetanol en el sistema Jacaranda.



- Consideración de la integración térmica durante la síntesis de procesos empleando el sistema Jacaranda.

Tabla 10.2. Configuraciones recomendadas al sector productivo para la producción de alcohol carburante a partir de tres materias primas colombianas.

<i>Materia prima</i>	<i>Pretratamiento</i>	<i>Reacción</i>	<i>Separación</i>	<i>Tratamiento de efluentes</i>
Caña de azúcar (no vinculada al sector azucarero)	Hidrólisis ácida del jugo	<i>Zymomonas mobilis</i>	Adsorción con tamices moleculares	Evaporación de vinazas + digestión anaeróbica de otros efluentes + cogeneración
Yuca	Molienda de raíces frescas	SFS con <i>Z. mobilis</i>	Considerar la pervaporación	Secado del residuo fibroso (para alimentación animal) + digestión anaeróbica de otros efluentes
	Picado y secado al sol de trozos de yuca	SFS + recirculación de células de <i>Z. mobilis</i>	Probar procesos integrados del tipo reacción-separación como la fermentación extractiva	Cogeneración usando el residuo sólido y gas natural + digestión anaeróbica
Bagazo de caña	Hidrólisis con ácido diluido	SCFS		Evaporación de vinazas + digestión anaeróbica de otros efluentes + cogeneración

Los resultados obtenidos durante el desarrollo de este trabajo permitieron determinar algunos aspectos clave de los procesos de producción de etanol que deben ser mejorados en el futuro cercano considerando el auge de los biocombustibles requeridos por la economía mundial. Durante los procedimientos de síntesis de procesos implementados y ejecutados en esta tesis se identificaron y definieron algunas formas de alcanzar tales mejoras. Por lo tanto, en futuros trabajos se deben continuar los esfuerzos investigativos en el diseño conceptual de procesos de producción de biocombustibles a fin de alcanzar nuevos niveles de efectividad.

En particular, las metodologías de síntesis de procesos para la producción de alcohol carburante requieren de un desarrollo adicional dirigido al diseño sistemático de configuraciones óptimas o cercanas a las óptimas que involucren:

- Relación costo-rendimiento: conversiones más altas de las materias primas, rendimientos mayores de etanol, productividades aumentadas del proceso, reducción del consumo energético especialmente en la etapa de deshidratación.

- Materias primas: reducción en el costo de materias primas, optimización de la etapa de pretratamiento, mejoramiento de las tecnologías de conversión, utilización comercial de residuos lignocelulósicos para la producción de etanol.
- Integración de procesos: reducción de los costos de capital a través de la integración, optimización de los procesos de integración reacción-reacción, especialmente de la SFS y la SCFS, desarrollo adicional de procesos de reacción-separación como la (co)-fermentación extractiva, desarrollo del bioprocesamiento consolidado.
- Ingeniería de procesos: mejoramiento de las herramientas de simulación y optimización (p. ej., optimización bajo incertidumbre), afinamiento de procedimientos estocásticos de optimización, aplicación de métodos rigurosos de optimización global, mejoramiento de la operación y control de procesos (p. ej., simulación dinámica y análisis no lineal).

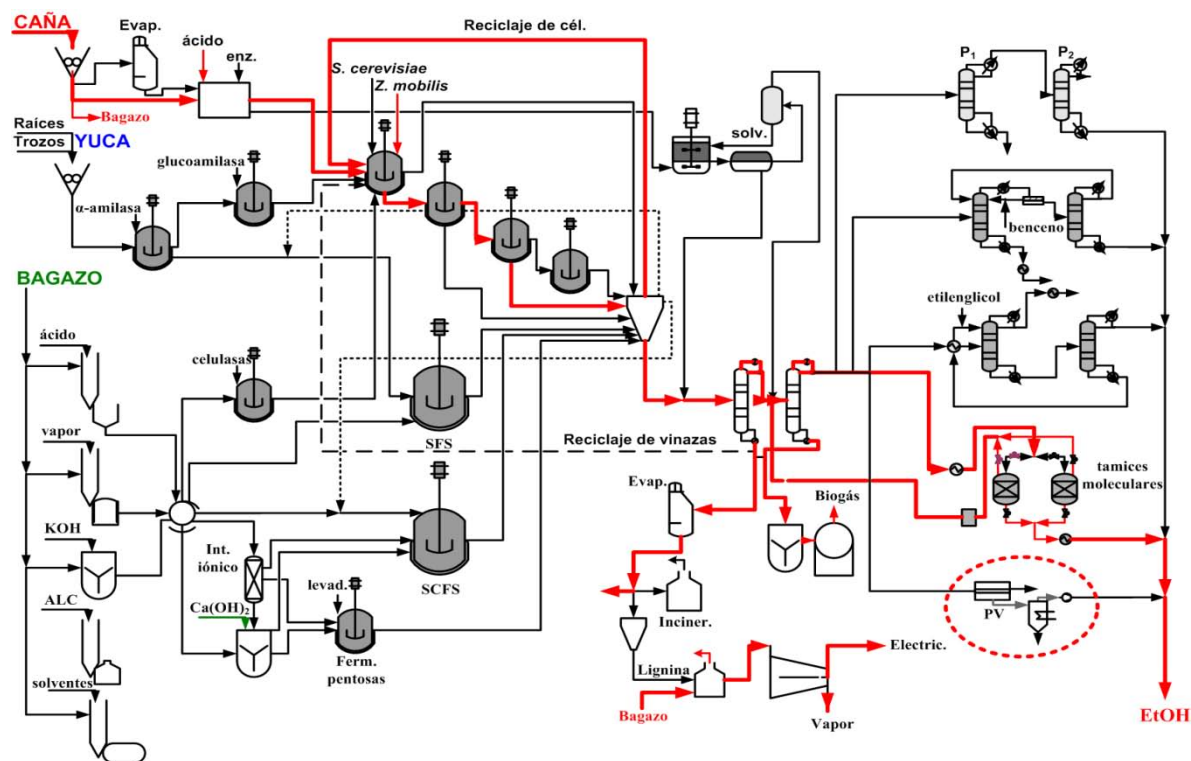


Figura 10.1. Ruta de procesamiento recomendada para la producción de alcohol carburante a partir de caña de azúcar (indicada en rojo) obtenida como resultado de la síntesis de procesos integrados. La deshidratación del etanol por pervaporación (PV) se considera como una opción potencial alternativa a la deshidratación con tamices moleculares.

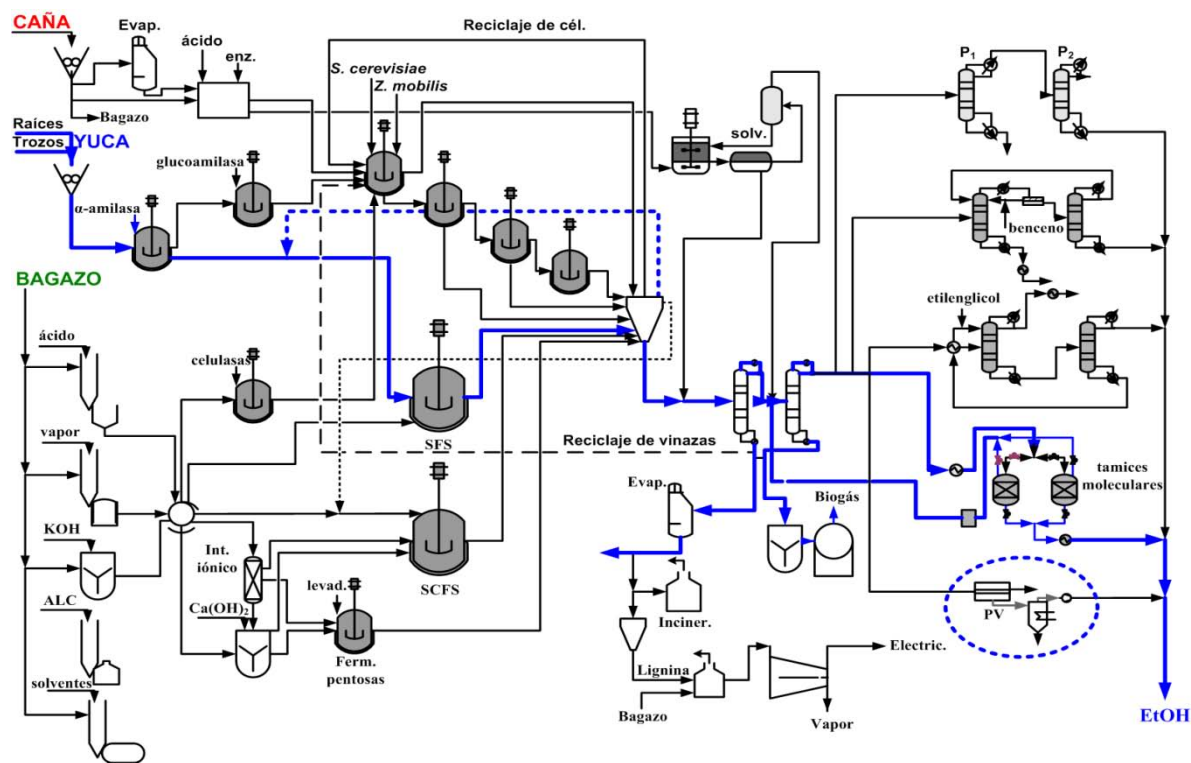


Figura 10.2. Ruta de procesamiento recomendada para la producción de alcohol carburante a partir de yuca (indicada en azul) obtenida como resultado de la síntesis de procesos integrados. La deshidratación del etanol por pervaporación (PV) se considera como una opción potencial alternativa a la deshidratación con tamices moleculares.

El trabajo presentado en esta tesis se enfoca en la aplicación de la síntesis de procesos a un proceso en particular, lo que implicó el desarrollo de metodologías para el análisis de procesos y el diseño conceptual apoyado en herramientas asistidas por computador y conocimiento heurístico. Se espera que el marco general de síntesis de procesos y las metodologías desarrolladas que se reportaron en esta tesis sean empleados en el caso de otros sistemas químicos y biotecnológicos, especialmente aquellos relacionados con la producción de biocombustibles.

## 10.4. Referencias

1. 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.
2. South C.R., Hogsett D.A., Lynd L.R. (1993). Continuous fermentation of cellulosic biomass to ethanol. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 39/40: 587-600.
3. 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.



# ANEXOS

# **ANEXO I**

## **Métodos de Pretratamiento de la Biomasa Lignocelulósica**

<i>Métodos</i>	<i>Procedimiento/ Agentes</i>	<i>Observaciones</i>	<i>Ejemplos de materiales pretratados</i>	<i>Referencias</i>
<i>Métodos físicos:</i>				
Pulverizado mecánico	Troceado, molienda	Molienda: molino vibratorio de bolas (tamaño final: 0,2-2 mm), molino de cuchillas o de martillo (tamaño final: 3-6 mm)	Maderas duras Pajas, rastrojo de maíz, bagazo de caña Fleo de los prados, alfalfa	[1-5]
Pirólisis	T >300°C, luego enfriamiento y condensación	Formación de productos volátiles y carbón Los residuos pueden someterse a hidrólisis ácida suave (1N H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 2,5 h, T=97°C) para producir 80-85% de AR (>50% de glucosa) Se puede realizar al vacío (400°C, p=1 mm Hg, 20 min)	Madera Residuos de algodón, desechos de maíz	[5-8]
<i>Métodos físico-químicos:</i>				
Explosión a vapor	Vapor saturado a 160-290°C, p=0,69-4,85 MPa por varios segundos o min, luego descompresión hasta presión atmosférica	Posibilidad de manejar altas cargas de sólidos Reducción de tamaño con menor adición de energía en comparación con la pulverización Hidrólisis del 80-100% de la hemicelulosa, destrucción de parte de la fracción de xilano, recuperación de xilosa del 45-65% Formación de inhibidores La adición de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , SO <sub>2</sub> , o CO <sub>2</sub> mejora la eficiencia de la hidrólisis enzim. posterior Cierta grado de despolimerización de la celulosa La lignina no se solubiliza pero se redistribuye	Álamo, aspen, eucalipto Maderas blandas (abeto) Bagazo de caña y sorgo dulce, tallos de maíz, pajas de trigo, arroz y cebada, residuo de <i>Brassica carinata</i> , hueso de aceituna Fleo de los prados, alfalfa, pasto Bermuda de la variedad costera, alpiste rosado	[5, 9-24]
Agua líquida caliente (LHW)	Agua caliente presurizada, p>5 MPa, T=170-230°C, 1-46 min; carga de sólidos <20%	Hidrólisis del 80-100% de la hemicelulosa, recuperación de xilosa del 88-98%, recuperación de más del 50% de oligómeros Baja o nula formación de inhibidores Cierta grado de despolimerización de la celulosa Conversión posterior de la celulosa >90% Solubilización parcial de la lignina (20-50%)	Bagazo, desechos de maíz, pulpa de aceituna, fibra de alfalfa	[19, 22, 25-31]
Explosión de fibra con amoníaco (AFEX)	1-2 kg amoníaco/kg biomasa seca, 90°C, 30 min, p=1,12-1,36 MPa	Se requiere la recuperación del amoníaco Hidrólisis del 0-60% de la hemicelulosa en dependencia de la humedad, recuperación de más del 90% de oligómeros Nula formación de inhibidores Cierta grado de despolimerización de la celulosa La conversión posterior de la celulosa puede ser >90%, para biomasa con alto contenido de lignina esta conversión puede ser mayor al 50% Solubilización de ~10-20% de la lignina	Astillas de madera de aspen Bagazo, pajas de trigo y cebada, cascarilla de arroz, desechos de maíz Pasto de las praderas, pasto Bermuda de la variedad costera, alfalfa Papel periódico Residuos sólidos urbanos	[5, 19, 32, 33]
Explosión con CO <sub>2</sub>	4 kg CO <sub>2</sub> /kg fibra, p=5,62 MPa	Nula formación de inhibidores La conversión posterior de la celulosa puede ser >75%	Bagazo Alfalfa Papel reciclado	[5]

<i>Métodos químicos:</i>				
Ozonólisis	Ozono, temperatura ambiente y presión	Nula formación de inhibidores La conversión posterior de la celulosa puede ser >57% Degradación de la lignina	Aserrín de álamo Pino Bagazo, pajas de trigo y algodón, heno verde Madera de álamo	[5]   [5, 16, 19, 34-41]
Hidrólisis con ácido diluido	0,75-5% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , HCl o HNO <sub>3</sub> , p~1 MPa. Proceso continuo para cargas bajas de sólidos (5-10 % p/p de sustrato seco/mezcla): T=160-200°C; proceso por lotes para altas cargas de sólidos (10-40 % p/p sustrato seco/mezcla): T=120-160°C	Se requiere la neutralización del pH lo que genera yeso como residuo Hidrólisis del 80-100% de la hemicelulosa, recuperación del 75-90% de la xilosa Cierta grado de despolimerización de la celulosa La temperatura alta favorece la hidrólisis posterior de la celulosa La lignina no se solubiliza pero sí se redistribuye	Bagazo, desechos de maíz, pajas de trigo y centeno, cascarilla de arroz Pasto de las praderas, pasto Bermuda	
Hidrólisis con ácido concentrado	10-30% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 170-190°C, relación sólido-líquido 1:1,6. 21-60% de ácido peracético, sistema tipo silo	Se requiere la recuperación del ácido Tiempos de residencia mayores en comparación con el pretrat. con ácido diluido El ácido peracético provoca la oxidación de la lignina	Aserrín de álamo Bagazo	[42-44]
Hidrólisis alcalina	NaOH diluido, 24 h, 60°C; Ca(OH) <sub>2</sub> , 4 h, 120°C; se puede complementar con la adición de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (0,5-2,15% en vol.) a una temperatura más baja (35°C)	Costos del reactor menores comparados con el pretrat. ácido Hidrólisis de la hemicelulosa >50%, recuperación del 60-75% de xilosa Baja formación de inhibidores Hinchamiento de la celulosa La conversión posterior de la celulosa puede ser >65% Remoción de lignina del 24-55% para maderas duras y menor para maderas blandas	Maderas duras Bagazo, desechos de maíz, pajas con bajo contenidos de lignina (10-18%), hojas de caña	[4, 5, 16, 19, 43, 45-47]
Designificación oxidativa	Peroxidasa y 2% de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , 20°C, 8 h	Solubilización casi total de la hemicelulosa La conversión posterior de la celulosa puede ser del 95% Solubilización del 50% de la lignina	Bagazo	[5]
Oxidación húmeda	1,2 MPa de presión de oxígeno, 195°C, 15 min; adición de pequeñas cantidades de Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> o H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Solubilización de la mayor parte de la hemicelulosa Formación de inhibidores Degradación de lignina	Desechos de maíz, paja de trigo	[48, 49]
Proceso organosolv	Solventes orgánicos (metanol, etanol, acetona, etilenglicol, trietilenglicol) o sus mezclas con 1% de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> o HCl; 185-198°C, 30-60 min, pH=2,0-3,4	Se requiere la recuperación del solvente Hidrólisis casi total de la hemicelulosa, alto rendimiento de xilosa Solubilización casi total de la lignina y degradación de los enlaces internos de lignina y hemicelulosa	Madera de álamo Mezclas de maderas blandas (píceas, pino, abeto)	[5, 19, 50, 51]



---

<i>Métodos biológicos:</i>				
Pretrata-miento fúngico	Hongos de la pudrición parda, blanca y blanda. Producción de celulosas y hemicelulasas por fermentación en estado sólido de biomasa	Los hongos producen celulosas, hemicelulasas y enzimas degradadoras de lignina: ligninasas, lignin-peroxidasas, polifenoloxidasas, lacasa y enzimas reductoras de quinonas Proceso muy lento: <i>Pleurotus ostreatus</i> convierte el 35% de la paja de trigo en AR en 5 semanas Los hongos de la pudrición parda degradan la celulosa Los hongos de la pudrición blanca y blanda degradan la celulosa y la lignina	Desechos de maíz, paja de trigo	[5, 52]
Pretratam. bioorga-nosolv	<i>Ceriporiopsis subvermispota</i> por 2-8 semanas seguido de etanólisis a 140-200°C por 2 h	Los hongos descomponen la red de lignina y el etanol permite la hidrólisis de la hemicelulosa Ahorros del 15% en la electricidad necesaria para la etanólisis El etanol se puede reutilizar; proceso amigable con el medio ambiente	Madera de haya	[53]

---

## Referencias

1. Alvo P., Belkacemi K. (1997). Enzymatic saccharification of milled timothy (*Phleum pretense* L.) and alfalfa (*Medicago sativa* L.). *Bioresource Technology*, 61: 185-198.
2. Cadoche L., López G.D. (1989). Assessment of size reduction as a preliminary step in the production of ethanol from lignocellulosic wastes. *Biological Wastes*, 30: 153-157.
3. Papatheofanous M.G., Billa E., Koullas D.P., Monties B., Koukios E.G. (1998). Optimizing multisteps mechanical-chemical fractionation of wheat straw components. *Industrial Crops and Products*, 7: 249-256.
4. Rivers D.B., Emert G.H. (1988). Factors affecting the enzymatic hydrolysis of bagasse and rice straw. *Biological Wastes*, 26: 85-95.
5. Sun Y., Cheng J. (2002). Hydrolysis of lignocellulosic materials for ethanol production: a review. *Bioresource Technology*, 83: 1-11.
6. Khiyami M.A., Pometto III A.L., Brown R.C. (2005). Detoxification of corn stover and corn starch pyrolysis liquors by *Pseudomonas putida* and *Streptomyces setonii* suspended cells and plastic compost support biofilms. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 53: 2978-2987.
7. Prosen E.M., Radlein D., Piskorz J., Scott D.S., Legge R.L. (1993). Microbial utilization of levoglucosan in wood pyrolysate as a carbon and energy source. *Biotechnology and Bioengineering*, 42(4): 538-541.
8. Yu Z., Zhang H. (2003). Pretreatments of cellulose pyrolysate for ethanol production by *Saccharomyces cerevisiae*, *Pichia* sp. YZ-1 and *Zymomonas mobilis*. *Biomass and Bioenergy*, 24: 257-262.
9. Ballesteros I., Oliva J.M., Sáez F., Ballesteros M. (2001). Ethanol production from lignocellulosic byproducts of olive oil extraction. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 91-93: 237-252.
10. Ballesteros I., Oliva J.M., Negro M.J., Manzanares P., Ballesteros M. (2002). Enzymic hydrolysis of steam exploded herbaceous agricultural waste (*Brassica carinata*) at different particule sizes. *Process Biochemistry* 38: 187-192. *Process Biochemistry*, 38: 187-192.
11. Ballesteros M., Oliva J.M., Negro M.J., Manzanares P., Ballesteros I. (2004). Ethanol from lignocellulosic materials by a simultaneous saccharification and fermentation process (SFS) with *Kluyveromyces marxianus* CECT 10875. *Process Biochemistry*, 39: 1843-1848.
12. Belkacemi K., Turcotte G., Savoie P., Chornet E. (1997). Ethanol production from enzymatic hydrolyzates of cellulosic fines and hemicellulose-rich liquors derived from aqueous/steam fractionation of forages. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 36: 4572-4580.
13. Belkacemi K., Turcotte G., Savoie P. (2002). Aqueous/steam-fractionated agricultural residues as substrates for ethanol production. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 41: 173-179.
14. 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.
15. Dekker R.F.H., Wallis A.F.A. (1983). Enzymic saccharification of sugarcane bagasse pretreated by autohydrolysis- steam explosion. *Biotechnology and Bioengineering*, 25: 3027-3048.
16. 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.
17. Heitz M., Carrasco F., Rubio M., Brown A., Chornet E., Overend R.P. (1987). Physico-chemical characterization of lignocellulosic substrates via autohydrolysis: an application to tropical woods. *Biomass*, 13: 255-273.
18. Kaar W.E., Gutiérrez C.V., Kinoshita C.M. (1998). Steam explosion of sugarcane bagasse as a pretreatment for conversion to ethanol. *Biomass and Bioenergy*, 14(3): 277-287.
19. 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.
20. Moniruzzaman M. (1996). Saccharification and alcohol fermentation of steam-exploded rice straw. *Bioresource Technology*, 55: 111-117.
21. Nakamura Y., Sawada T., Inoue E. (2001). Enhanced ethanol production from enzymatically treated steam-exploded rice straw using extractive fermentation. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 76: 879-884.
22. Negro M.J., Manzanares P., Ballesteros I., Oliva J.M., Cabañas A., Ballesteros M. (2003). Hydrothermal pretreatment conditions to enhance ethanol production from poplar biomass. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 105-108: 87- 100.
23. Shevchenko S.M., Beatson R.P., Saddler J.N. (1999). The nature of lignin from steam explosion/enzymatic hydrolysis of softwood. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 77-79: 867-876.
24. Söderström J., Pilcher L., Galbe M., Zacchi G. (2003). Two-step steam pretreatment of softwood by dilute H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> impregnation for ethanol production. *Biomass and Bioenergy*, 24: 475-486.
25. Ballesteros I., Oliva J.M., Negro M.J., Manzanares P., Ballesteros M. (2002). Ethanol production from olive oil extraction residue pretreated with hot water. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 98-100: 717-732.
26. Koegel R.G., Sreenath H.K., Straub R.J. (1999). Alfalfa fiber as a feedstock for ethanol and organic acids. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 77-79: 105-115.
27. Laser M., Schulman D., Allen S.G., Lichwa J., Antal Jr. M.J., Lynd L.R. (2002). A comparison of liquid hot water and steam pretreatments of sugar cane bagasse for bioconversion to ethanol. *Bioresource Technology*, 81: 33-44.
28. 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
29. Mosier N., Hendrickson R., Ho N., Sedlak M., Ladisch M.R. (2005). Optimization of pH controlled liquid hot water pretreatment of corn stover. *Bioresource Technology*: 1-8.
30. Ogier J.-C., Ballerini D., Leygue J.-P., Rigal L., Pourquié J. (1999). Production d'éthanol à partir de biomasse lignocellulosique. *Oil & Gas Science and Technology - Revue de l'IFP*, 54(1): 67-94.

31. Sreenath H.K., Koegel R.G., Moldes A.B., Jeffries T.W., Straub R.J. (2001). Ethanol production from alfalfa fiber fractions by saccharification and fermentation. *Process Biochemistry*, 36: 1199–1204.
32. Dale B.E., Leong C.K., Pham T.K., Esquivel V.M., Rios I., Latimer V.M. (1996). Hydrolysis of lignocellulosics at low enzyme levels: Application of the AFEX process. *Bioresource Technology*, 56: 111-116.
33. Holtzaple M.T., Ripley E.P., Nikolaou M. (1994). Saccharification, fermentation, and protein recovery from low-temperature AFEX-treated coastal bermudagrass. *Biotechnology and Bioengineering*, 44: 1122-1131.
34. Esteghlalian A., Hashimoto A.G., Fenske J.J., Penner M.H. (1997). Modeling and optimization of the dilute-sulfuric-acid pretreatment of corn stover, poplar and switchgrass. *Bioresource Technology*, 59: 129-136.
35. Martinez A., Rodriguez M.E., York S.W., Preston J.F., Ingram L.O. (2000). Effects of  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  treatments (“Overliming”) on the composition and toxicity of bagasse hemicellulose hydrolysates. *Biotechnology and Bioengineering*, 69(5): 526-536.
36. Rodríguez-Chong A., Ramírez J.A., Garrote G., Vázquez M. (2004). Hydrolysis of sugar cane bagasse using nitric acid: a kinetic assessment. *Journal of Food Engineering*, 61(2): 143-152.
37. Saha B.C., Iten L.B., Cotta M.A., Wu Y.V. (2005). Dilute acid pretreatment, enzymatic saccharification, and fermentation of rice hulls to ethanol. *Biotechnology Progress*, 21: 816-822.
38. Saha B.C., Iten L.B., Cotta M.A., Wu Y.V. (2005). Dilute acid pretreatment, enzymatic saccharification and fermentation of wheat straw to ethanol. *Process Biochemistry*.
39. Schell D.J., Farmer J., Newman M., McMillan J.D. (2003). Dilute-sulfuric acid pre-treatment of corn stover in pilot-scale reactor. Investigation of yields, kinetics, and enzymatic digestibilities of solids. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 105(1-3): 69-85.
40. Sun Y., Cheng J.J. (2005). Dilute acid pretreatment of rye straw and bermudagrass for ethanol production. *Bioresource Technology*, 96(14): 1599-1606.
41. 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.
42. Cuzens J.C., Miller J.R. (1997). Acid hydrolysis of bagasse for ethanol production. *Renewable Energy*, 10(2-3): 285-290.
43. Teixeira L.C., Linden J.C., Schroeder H.A. (1999). Alkaline and peracetic acid pretreatments of biomass for ethanol production. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 77-79: 19-34.
44. Teixeira L.C., Linden J.C., Schroeder H.A. (1999). Optimizing peracetic acid pretreatment conditions for improved simultaneous saccharification and co-fermentation (SSCF) of sugar cane bagasse to ethanol fuel. *Renewable Energy*, 16: 1070-1073.
45. 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.
46. Kaar W.E., Holtzaple M.T. (2000). Using lime pretreatment to facilitate the enzymic hydrolysis of corn stover. *Biomass and Bioenergy*, 18: 189-199.
47. Saha B.C., Cotta M.A. (2006). Ethanol production from alkaline peroxide pretreated enzymatically saccharified wheat straw. *American Chemical Society and American Institute of Chemical Engineers*: A-E.
48. Bjerre A.B., Olesen A.B., Fernqvist T., Plöger A., Schmidt A.S. (1996). Pretreatment of wheat straw using combined wet oxidation and alkaline hydrolysis resulting in convertible cellulose and hemicellulose. *Biotechnology and Bioengineering*, 49: 568-577.
49. Varga E., Klinkle H.B., Réczey K., Thomsen A.B. (2004). High solid simultaneous saccharification and fermentation of wet oxidized corn stover to ethanol. *Biotechnology and Bioengineering*, 88(5): 567-574.
50. Pan X., Arato C., Gilkes N., Gregg D., Mabey 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.
51. Rezzoug S.-A., Capart R. (1996). Solvolysis and hydrotreatment of wood to provide fuel. *Biomass and Bioenergy*, 11(4): 343-352.
52. Tengerdy R.P., Szakacs G. (2003). Bioconversion of lignocellulose in solid substrate fermentation. *Biochemical Engineering Journal*, 13: 169-179.
53. Itoh H., Wada M., Honda Y., Kuwahara M., Watanabe T. (2003). Bioorganosolve pretreatments for simultaneous saccharification and fermentation of beech wood by ethanolysis and white rot fungi. *Journal of Biotechnology*, 103: 273-280.

## **ANEXO II**

### **Intensificación de Procesos mediante Integración Reacción-Reacción para la Producción de Bioetanol**

Tipo de proceso <sup>a</sup>	Tecnología	Bioagente/proceso unitario	Materia prima/medio	Observaciones	Referencias
Simultáneo	Co-fermentación (cultivo mixto)	Mutante de <i>Saccharomyces cerevisiae</i> + <i>Pichia stipitis</i>	Glucosa y xilosa	Cultivos por lotes y continuos; conversión de glucosa del 100% y de xilosa del 69%	[1]
		Cepa de <i>S. diastaticus</i> con respiración deficiente + <i>P. stipitis</i>	Madera de aspen tratada por explosión a vapor e hidrolizada enzimáticamente	Cultivo continuo; conc. de EtOH 13,5 g/L, rendim. 0,25 g/g, productividad 1,6 g/(L h); conversión de glucosa y xilosa del 100%	[2]
Simultáneo	Destoxificación por lotes y producción de enzimas	<i>Trichoderma reesei</i>	Hidrolizado de hemicelulosa de sauce pretratado con vapor	El hongo utiliza las pentosas del hidrolizado como sustrato y remueve los inhibidores simultáneamente	[3]
Simultáneo	Hidrólisis por lotes y fermentación en sustrato sólido (cultivo mixto)	<i>S. cerevisiae</i> termotolerante + <i>Bacillus</i> sp.	Sorgo dulce, papas dulces	La bacteria produce amilasas para la hidrólisis de almidón; los azúcares formados son convertidos en etanol por la levadura; EtOH conc. 5 g/100 g sustrato; 37°C; 72 h de cultivo	[4]
Simultáneo	Isomerización de xilosa y fermentación	<i>S. cerevisiae</i> + xilosa(glucosa)-isomerasa	Licores sulfíticos no pretratados, paja de trigo hidrolizada con ácido	Cultivo por lotes; rendim. 0,41 g/g; utiliz. de xilosa de 51-84%	[5, 6]
Simultáneo	SFS por lotes (cultivo mixto)	<i>S. cerevisiae</i> + <i>Fusarium oxysporum</i>	Tallos de sorgo dulce	El hongo produce celulasas y hemicelulasas para la hidrólisis; ambos microorganismos convierten los azúcares formados en etanol; rendim. 108-132%; conc. de EtOH 35-49 g/L	SFS por lotes (cultivo mixto)
Simultáneo	SFS por lotes (cultivo mixto con formación de co-producto)	<i>S. cerevisiae</i> + <i>Candida tropicalis</i> + celulasas y xilanasas de <i>Chaetomium thermophile</i>	Tusa de maíz pretratada con alkali	<i>C. tropicalis</i> produce xilitol y etanol; conc. de EtOH 21 g/L, conc. de xilitol 20 g/L; rendim. de EtOH 0,32 g/g, rendim. de xilitol 0,69 g/g; 37°C	SFS por lotes (cultivo mixto con formación de co-producto)

Simultáneo	SFS por lotes	<i>S. cerevisiae</i> + glucoamilasa de <i>Aspergillus niger</i> Levaduras + celulasas de <i>Trichoderma reesei</i> suplementadas con $\beta$ -glucosidasa	Harina de trigo  Biomasa lignocelulósica pretratada	Licuefacción previa con $\alpha$ -amilasa; 21-31 h de cultivo; conc. de EtOH 67 g/L 3-7 d de cultivo; conc. de EtOH para <i>S. cerevisiae</i> 40-50 g/L, para <i>K. marxianus</i> 16-19 g/L; conversión de sustrato 90-96%	SFS por lotes
Simultáneo	SFS semi-continuas	<i>S. cerevisiae</i> + celulasa comercial suplementada con $\beta$ -glucosidasa	Lodo de papel	Diseño especial de un reactor alimentado con sólidos; conc. de EtOH 35-50 g/L; rendim. de EtOH 0,466 g/g; conversión de celulosa 74-92%; 1- 4 meses de operación	[7]
Simultáneo	SFS continuas	<i>S. cerevisiae</i> + amilasas microbianas <i>Z. mobilis</i> y glucoamilasa coinmovilizadas en $\kappa$ -carragenina	Granos  Fracción líquida de maíz licuado	Rendim. de 2,75 gal/saco; implementado industrialmente Reactor de lecho fluidizado; aliment. de dextrinas de aprox. 100 g/L; conversión 53,6-89,3%; conc. de EtOH 22,9-36,44 g/L; productividad 9,1-15,1 g/(L h)	[8] [9]
Simultáneo	SPLFS continuas	<i>S. cerevisiae</i> + celulasa comercial suplementada con $\beta$ -glucosidasa <i>S. cerevisiae</i> + amilasas microbianas	Madera dura pretratada con ácido diluido Maíz, milo, trigo	CSTR; tiempo de residen. 2-3 d; conversión de 83%; conc. de EtOH 20,6 g/L Rendim. 2,75-2,8 gal/saco; implementado industrialmente	[10] [8]
Simultáneo	SCFS por lotes	<i>Z. mobilis</i> recombinante + celulasas <i>T. reesei</i>	Álamo pretratado con ácido diluido	EtOH producido 17,6-32,2 g/L; rendim. 0,39 g/g; productividad 0,11-0,19 g/(L h)	[11]
Simultáneo	SCFS continuas	<i>Z. mobilis</i> recombinante + celulasas <i>T. reesei</i>	Astillas de madera pretratadas con ácido diluido	Cascada de reactores; proceso modelo del NREL; conversión de glucosa 92%; de xilosa 85%	[12]
Simultáneo	BPC por lotes	<i>Clostridium thermocellum</i> + <i>C. thermosaccharolyticum</i>	Biomasa lignocelulósica	La primera bacteria produce celulasas y convierte la glucosa formada en EtOH; la segunda bacteria convierte las pentosas en EtOH; formación de subproductos; conc. de EtOH 30 g/L; baja tolerancia al EtOH	[13-16]

		<i>F. oxysporum</i>	Celulosa	Condiciones anaeróbicas; rendim. 0,35 g EtOH/g celulosa, productividad 0,044 g/(L h)	[17]
Simultáneo	BPC continuo	<i>S. cerevisiae</i> recombinante	Medio que contiene almidón	Células inmovilizadas en alginato de calcio; la levadura expresa glucoamilasa convirtiendo el almidón en etanol; conc. EtOH 7,2 g/L; 200 h de operación	[18]
Conjugado	Producción de bioetanol y biometanol	<i>S. cerevisiae</i> /hidrogenación catalítica de CO <sub>2</sub>	Sorgo dulce	El CO <sub>2</sub> liberado durante la fermentación alcohólica se usa para la producción de metanol; propuesta conceptual para grandes plantas de producción de etanol	[19]
Conjugado	Sistema semicontinuo de fermentación en dos etapas	Hidrólisis con <i>A. niger</i> / fermentación con <i>S. cerevisiae</i>	Almidón de papa	Dos biorreactores conectados mediante un biofiltro para la remoción de la biomasa fúngica; 206 h de cultivo; 3 cargas de alimentación; EtOH conc. 13,1-34,2	[20]

BPC: bioprocesamiento consolidado. EtOH conc.: concentración de etanol al final del cultivo por lotes o en el efluente para procesos continuos. SCFS: sacarificación y co-fermentación simultáneas. SFS: sacarificación y fermentación simultáneas. SPLFS: sacarificación, propagación de levaduras y fermentación simultáneas.

<sup>a</sup> De acuerdo a la clasificación de Rivera y Cardona [21].

## Referencias

1. 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.
2. Delgenes J.P., Laplace J.M., Moletta R., Navarro J.M. (1996). Comparative study of separated fermentations and cofermentation processes to produce ethanol from hardwood derives hydrolysates. *Biomass and Bioenergy*, 11(4): 353-360.
3. Palmqvist E., Hahn-Hägerdal B., Szengyel Z., Zacchi G., Réczey K. (1997). Simultaneous detoxification and enzyme production of hemicellulose hydrolysates obtained after steam pretreatment. *Enzyme and Microbial Technology*, 20: 286-293.
4. Sree N.K., Sridhar M., Rao L.V., Pandey A. (1999). Ethanol production in solid substrate fermentation using thermotolerant yeast. *Process Biochemistry*, 34: 115-119.
5. Chandrakant P., Bisaria V.S. (1998). Simultaneous bioconversion of cellulose and hemicellulose to ethanol. *Critical Reviews in Biotechnology*, 18(4): 295-331.
6. Lindén T., Hahn-Hägerdal B. (1989). Fermentation of lignocellulose hydrolysates with yeasts and xylose isomerase. *Enzyme and Microbial Technology*, 11: 583-589.
7. Fan Z., Sout S., Lyford K., Munsie J., van Walsum P., Lynd L.R. (2003). Conversion of paper sludge to ethanol in a semicontinuous solids-fed reactor. *Bioprocess and Biosystems Engineering*, 26: 93-101.
8. 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.
9. Krishnan M.S., Nghiem N.P., Davison B.H. (1999). Ethanol production from corn starch in a fluidized-bed bioreactor. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 77-79: 359-372.
10. South C.R., Hogsett D.A., Lynd L.R. (1993). Continuous fermentation of cellulosic biomass to ethanol. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 39/40: 587-600.
11. McMillan J.D., Newman M.M., Templeton D.W., Mohagheghi A. (1999). Simultaneous saccharification and cofermentation of dilute-acid pretreated yellow poplar hardwood to ethanol using xylose-fermenting *Zymomonas mobilis*. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 77-79: 649-665.
12. 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.
13. 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.
14. 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.
15. McMillan J.D. (1997). Bioethanol production: status and prospects. *Renewable Energy*, 10(2/3): 295-302.
16. Wyman C.E. (1994). Ethanol from lignocellulosic biomass: Technology, economics, and opportunities. *Bioresource Technology*, 50: 3-16.
17. Panagiotou G., Christakopoulos P., Olsson L. (2005). Simultaneous saccharification and fermentation of cellulose by *Fusarium oxysporum* F3 —growth characteristics and metabolite profiling. *Enzyme and Microbial Technology*, 36(5-6): 693-699.
18. Kobayashi F., Nakamura Y. (2004). Mathematical model of direct ethanol production from starch in immobilized recombinant yeast culture. *Biochemical Engineering Journal*, 21: 93-101.
19. Grassi G. (1999). Modern bioenergy in the European Union. *Renewable Energy*, 16: 985-990.
20. León A., Chalela G., Roa A.L. (1997). Diseño y puesta en marcha de un "sistema semicontinuo en dos etapas: hidrólisis-fermentación" para la producción de etanol a partir de almidón de papa usando *Aspergillus niger* y *Saccharomyces cerevisiae* simultáneamente. *Revista Colombiana de Química*, 26(2).
21. Rivera M., Cardona C.A. (2004). Análisis de procesos simultáneos reacción-extracción a nivel productivo. Generalidades del proceso, equilibrios físico y químico simultáneos. *Ingeniería y Competitividad*, 6(1): 17-25.



# **ANEXO III**

## **Intensificación de Procesos mediante Integración Reacción-Separación para la Producción de Bioetanol**

Tipo de proceso <sup>a</sup>	Tecnología	Bioagente/proceso unitario	Materia prima/medio	Observaciones	Referencias
Conjugado	Fermentación continua al vacío	<i>Saccharomyces cerevisiae</i> / sistema de vacío	Medio que contiene glucosa	50 mm Hg; con y sin recircul. de células; burbujeo de oxígeno; aliment. de glucosa de 33,4%; productividad 40-82 g/(L h)	[1]
Conjugado	Fermentación continua acoplada con evaporación instantánea al vacío	<i>S. cerevisiae</i> / cámara de evaporación instantánea al vacío	Melazas de caña de azúcar	Modelamiento basado en la cinética; 4-5,33 kPa; recircul. de la corriente líquida que sale de la cámara; recircul. de células; conversión 98%; productividad 23-26,7 g/(L h)	[2, 3]
Conjugado	Fermentación por lotes acoplada con destilación	<i>S. cerevisiae</i> inmovilizado en alginato de calcio/ destilación	Medio que contiene glucosa	La destilación se realiza periódicamente; recirculación de los fondos de la destilación; 500 h de cultivo; rendimiento 92%; EtOH conc. 10-80 g/L; reducción de aguas residuales	[4]
Conjugado	SCMR acoplado con destilación	<i>S. cerevisiae</i> libre o inmovilizado/destilación	Medio que contiene glucosa	Alta retención celular por la membrana cerámica; reciclaje de los fondos de la destilación; 100 h de cultivo; sin aguas residuales; productividad 13,1-14,5 g/(L.h); EtOH conc. 20-50 g/L	[5]
Conjugado	Fermentación continua acoplada con absorción	<i>S. cerevisiae</i> / absorción de etanol con CO <sub>2</sub>	Medio que contiene glucosa/ macerado sacarificado de maíz	Fermentador acoplado con una columna empacada; 60-185 d de operación; rendim. 0,48-0,50 g/g; conc. de EtOH 55,8-64,4 g/L en el fermentador y 257-364 g/L en el condensado; productividad 7,5-15,8 g/(L h)	[6-8]
Conjugado	Fermentación continua acoplada con filtración	<i>S. cerevisiae</i> tolerante a inhibidores/ unidad de microfiltración de flujo cruzado con agitación	Píceas pretratadas con ácido diluido sin destoxificar	Suplementación con medio mineral completo; recirc. del 90% de células; condiciones microaeróbicas; productividad hasta 1,44 g/(L h); 96 h de operación	[9]
Simultáneo	Biorreactor continuo con filtración por membrana	<i>S. cerevisiae</i> / tubos internos de cerámica dentro del fermentador	Hidrolizado de madera	Alta retención celular; conc. de EtOH 58,8-76,9 g/L; rendim. 0,43 g/g; productividad 12,9-16,9 g/(L h); 55 h de operación	[10]

Conjugado	Fermentación por lotes acoplada con perstracción	<i>S. bayanus</i> / Lámina de teflón empapada en isotridecanol	Medio que contiene glucosa	Agua usada como extractante; conc. de EtOH en el caldo 75-61 g/L, en el extractante 38 g/L; rendim. 0,46; productividad 1,2 g/(L h)	[11]
		<i>S. cerevisiae</i> inmovilizada en alginato/ membrana del tipo de riñones artificiales	Medio que contiene glucosa	Tri- <i>n</i> -butilfosfato usado como extractante; conc. de glucosa en la aliment. 506 g/L; conc. de EtOH en el caldo 67 g/L, en el extractante 53 g/L; productividad 48 g/(L h); hasta 430 h de operación	[12]
Conjugado	Fermentación por lotes acoplada con pervaporación continua	<i>S. cerevisiae</i> / membrana de zeolita silicalita	Medio que contiene glucosa	Para un 4,6% (p/p) de EtOH en el caldo se alcanza 81,7% (p/p) de EtOH en el permeado; factor de separac. de la membrana 88; hasta 48 h de operación	[13]
Conjugado	Co-fermentación por lotes acoplada con pervaporación continua	<i>P. stipitis</i> / membrana de politetrafluoroetileno	Paja de arroz pretratada por explosión a vapor y sacarificada enzimáticamente	Para 10 g/L EtOH en el caldo se alcanza 50 g/L EtOH en el permeado; rendim. 0,43 g/g; 100 h de operación	[14]
Conjugado	Fermentación por lotes alimentados acoplada con pervaporación	<i>S. cerevisiae</i> inmovilizada en alginato/ membrana microporosa de polipropileno		72 h de cultivo; conc. EtOH 50 g/L; rendim. 0,49 g/g; productividad 2,9 g/(L h); reducción de 61,5% en aguas residuales	[15]
Conjugado	Fermentación continua acoplada con pervaporación	<i>S. cerevisiae</i> / membranas comerciales de polidimetilsiloxano	Almidón de una planta de molienda en seco	Simulación en Aspen Plus basada en pruebas de laboratorio; conc. de EtOH en el permeado 420 g/L; reciclaje de retenido al fermentador; reducción de costos de fermentación del 75%	[16]
		<i>S. cerevisiae</i> inmovilizada en esferas de gel de PAAH entrecruzadas con alginato/ membrana de resina compuesta de silicona en un soporte de polisulfona	Glucosa/melazas	Para 4% (p/p) de EtOH en el caldo se alcanza 12-20% (p/p) de EtOH en el permeado; rendim. 0,36-0,41 g/g; productividad 20-30 g/(L h); más de 40 d de operación	[17]

Conjugado	Fermentación por lotes acoplada con destilación por membrana	<i>S. cerevisiae</i> / membrana capilar de polipropileno	Medio que contiene sacarosa	2-3 d de cultivo; flujo periódico de caldo a través del módulo de destilación por membrana durante 5-6 h por día o acoplamiento continuo al biorreactor; rendim. 0,47-0,51 g/g; conc. de EtOH en el caldo 50 g/L; productividad 2,5-5,5 g/(L h)	[18-20]
Conjugado	Fermentación continua acoplada con destilación por membrana	<i>S. cerevisiae</i> y <i>S. uvarum</i> / membranas de polipropileno y politetrafluoroetileno	Soluciones de glucosa o melazas	430-695 h de operación; conc. de EtOH en el caldo 60 g/L, en el permeado condensado 200-400 g/L; medio altamente concentrado (316 g/L melazas)	[21]
Simultáneo	ALSA	<i>S. uvarum</i> /ethanol stripping with CO <sub>2</sub>	Glucosa	Lotes alimentados; conc. de EtOH >130 g/L en 24 h	[22]
Simultáneo	MSCRS	<i>Kluyveromyces marxianus</i> / <i>Pichia stipitis</i> /ethanol stripping with CO <sub>2</sub>	Biomasa lignocelulósica (cascarilla de avena)	Reactor separador de seis etapas; SFS de celulosa con <i>K. marxianus</i> en las tres primeras etapas; fermentación de xilosa con <i>P. stipitis</i> en las tres últimas etapas; reciclaje de caldo	[23]
	MSCRS	<i>S. cerevisiae</i> or <i>Zymomonas mobilis</i> / ethanol stripping with CO <sub>2</sub>	Almidón gelatinizado	Reactor separador de cuatro etapas; SFS de almidón; secciones de enriquecimiento y agotamiento; absorción de etanol	[24]
Conjugado	Fermentación continua acoplada con extracción líquido-líquido	Levaduras inmovilizadas/ <i>n</i> -dodecanol	Medio que contiene glucosa	18 d de operación; uso de medios muy concentrados (10-48% p/p); reducción de 78% en los efluentes acuosos	[25]
Simultáneo	Fermentación extractiva continua	<i>S. cerevisiae</i> inmovilizada/ <i>n</i> -dodecanol	Glucosa	Reactor empacado de pulso neumático; caudales: solvente 1-2,55 L/h, medio 0,057-0,073 L/h; concn. de glucosa en la aliment. 261-409 g/L; conc. de EtOH en el solvente 3,37-10 g/L, en el caldo 9,4-3,3 g/L; rendim. 0.51 g/g; productividad 1,03 g/(L h)	[26]
		<i>Clostridium thermohydrosulfuricum</i> / alcohol oleico	Glucosa	Caudales: caldo 0,15-0,55 L/h, solvente 0-18 L/h; conc. de glucosa en la aliment. 12,5-100 g/L; conc. de EtOH en el caldo < 4,47 g/L, en el agua de reextracción 3-14 g/L; 65°C; productividad < 0,128 g/(L h)	[27]

Simultáneo	SFES por lotes alimentados	<i>S. cerevisiae</i> / celulasas comerciales/ alcohol oleico	Lodo del clarificador primario del proceso de pulpeo químico/ celulosa	Reactor con una fase acuosa de hasta el 2,5%; conversión de sustrato 50%; 48-275 h de cultivo; incremento del 65% en productividad comparado con el proceso convencional alimentado por lotes	[28]
Simultáneo	HFMEF	<i>S. cerevisiae</i> / fibras huecas hidrofóbicas microporosas/ alcohol oleico o dibutil ftalato	Glucosa	Células inmovilizadas en el lado del casco; solvente fluye dentro de las fibras; conc. de glucosa en la aliment. 300 g/L; productividad 31,6 g/(L h)	[29]
Simultáneo-conjugado	CMFS	<i>S. cerevisiae</i> / biorreactor de membrana con remoción continua de etanol por pervaporación/ acoplamiento con un separador de células	No especificado	Modelamiento; altas tasas de dilución y productividades de hasta 13,5 g/(L h); relación de recirculación 0-0,20; conc. de EtOH en el caldo 10-47 g/L; conc. de células aumentó de 1,9 a 14,6 g/L	[30]

ALSA: Air-lift reactor with a Side Arm (reactor de tiro de aire con corriente lateral). CMFS: Continuous Membrane Fermentor-Separator (fermentador separador de membrana continuo). HFMEF: Hollow-Fiber Membrane Extractive Fermentor (fermentador extractivo de membrana de fibra hueca). MSCRS: Multi-Stage Continuous Reactor-Separator (reactor separador continuo mulietapa). PAAH: Poliacrilamida hidrazida. SCMR: Stirred Ceramic Membrane Reactor (reactor agitado de membrana cerámica). SFES: Sacarificación y fermentación extractiva simultáneas.

<sup>a</sup> De acuerdo a la clasificación de Rivera y Cardona [31].

## Referencias

1. Cysewski G.R., Wilke C.R. (1977). Rapid ethanol fermentations using vacuum and cell recycle. *Biotechnology and Bioengineering*, 19: 1125-1143.
2. 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.
3. da Silva F.L.H., Rodrigues M.A., Maugeri F. (1999). Dynamic modelling, simulation and optimization of an extractive continuous alcoholic fermentation process. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 74: 176-182.
4. Kishimoto M., Nitta Y., Kamoshita Y., Suzuki T., Suga K.-I. (1997). Ethanol production in an immobilized cell reactor coupled with the recycling of effluent from the bottom of a distillation column. *Journal of Fermentation and Bioengineering*, 84(5): 449-454.
5. Ohashi R., Kamoshita Y., Kishimoto M., Suzuki T. (1998). Continuous production and separation of ethanol without effluence of wastewater using a distiller integrated SCM-reactor system. *Journal of Fermentation and Bioengineering*, 86(2): 220-225.
6. Taylor F., Kurantz M.J., Goldberg N., Craig Jr. J.C. (1996). Control of packed column fouling in the continuous fermentation and stripping of ethanol. *Biotechnology and Bioengineering*, 51: 33-39.
7. Taylor F., Kurantz M.J., Goldberg N., Craig Jr. J.C. (1998). Kinetics of continuous fermentation and stripping of ethanol. *Biotechnology Letters*, 20: 67-72.
8. Taylor F., Kurantz M.J., Goldberg N., McAloon A.J., Craig Jr. J.C. (2000). Dry-grind process for fuel ethanol by continuous fermentation and stripping. *Biotechnology Progress*, 16: 541-547.
9. Brandberg T., Sanandaji N., Gustafsson L., Franzén C.J. (2005). Continuous fermentation of undetoxified dilute acid lignocellulose hydrolysate by *Saccharomyces cerevisiae* ATCC 96581 using cell recirculation. *Biotechnology Progress*, 21: 1093-1101.
10. Lee W.G., Park B.G., Chang Y.K., Chang H.N., Lee J.S., Park S.C. (2000). Continuous ethanol production from concentrated wood hydrolysates in an internal membrane-filtration bioreactor. *Biotechnology Progress*, 16: 302-304.
11. Christen P., Minier M., Renon H. (1990). Ethanol extraction by supported liquid membrane during fermentation. *Biotechnology and Bioengineering*, 36: 116-123.
12. Matsumura M., Märkl H. (1986). Elimination of ethanol inhibition by perstraction. *Biotechnology and Bioengineering*, 28: 534-541.
13. Nomura M., Bin T., Nakao S. (2002). Selective ethanol extraction from fermentation broth using a silicalite membrane. *Separation and Purification Technology*, 27: 59-66.
14. Nakamura Y., Sawada T., Inoue E. (2001). Enhanced ethanol production from enzymatically treated steam-exploded rice straw using extractive fermentation. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 76: 879-884.
15. Kaseno, Miyazawa I., Kokugan T. (1998). Effect of product removal by a pervaporation on ethanol fermentation. *Journal of Fermentation and Bioengineering*, 86(5): 488-493.
16. 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.
17. 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.
18. Gryta M. (2001). The fermentation process integrated with membrane distillation. *Separation and Purification Technology*, 24: 283-296.
19. Gryta M. (2002). The assessment of microorganism growth in the membrane distillation system. *Desalination*, 142: 79-88.
20. Gryta M., Morawski A.W., Tomaszewska M. (2000). Ethanol production in membrane distillation bioreactor. *Catalysis Today*, 56: 159-165.
21. 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.
22. 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).
23. Dale M.C., Moellman M. (2001). Enzymatic simultaneous saccharification and fermentation (SSF) of biomass to ethanol in a pilot 130 liter multistage continuous reactor separator. En: *Bioenergy 2000, Moving Technology into the Marketplace*. Buffalo, NY, USA.
24. Dale M.C. (1992). *Method of use of a multi-stage reactor-separator with simultaneous product separation*. Patente de Estados Unidos US5141861.
25. Gyamerah M., Glover J. (1996). Production of ethanol by continuous fermentation and liquid-liquid extraction. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 66: 145-152.
26. Minier M., Goma G. (1982). Ethanol production by extractive fermentation. *Biotechnology and Bioengineering*, 24: 1565-1579.
27. Weinhnammer C., Blass E. (1994). Continuous fermentation with product recovery by in-situ extraction. *Chemical Engineering and Technology*, 17: 365-373.
28. Moritz J.W., Duff S.J.B. (1996). Simultaneous saccharification and extractive fermentation of cellulosic substrates. *Biotechnology and Bioengineering*, 49(5): 504-511.
29. Kang W., Shukla R., Sirkar K.K. (1990). Ethanol production in a microporous hollow-fiber-based extractive fermentor with immobilized yeast. *Biotechnology and Bioengineering*, 36: 826-833.
30. 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.
31. Rivera M., Cardona C.A. (2004). Análisis de procesos simultáneos reacción-extracción a nivel productivo. Generalidades del proceso, equilibrios físico y químico simultáneos. *Ingeniería y Competitividad*, 6(1): 17-25.

# ANEXO IV

## Datos de entrada para la evaluación económica en Aspen Icarus Process Evaluator

Ítem	Unidad	Valor
Descripción del proceso		Proceso probado
Control del proceso		Digital
Período	Año	1
Número de semanas por período	Semanas/período	52
Impuesto de renta	%	33
Tasa de interés (descuento)	%	16,02
Vida económica del proyecto	Períodos	10
Valor de salvamento	% del costo de capital inicial	20
Método de depreciación		Línea recta
Inflación del capital	%	5
Inflación del producto	%	5
Inflación de la materia prima	%	3,5
Aumento de la mano de obra de operarios y mantenimiento	%	3
Capital de trabajo	% del costo de capital inicial	5
Cargos de operación	% de costos de mano de obra de operarios	25
Gastos generales de planta	% de costos de mano de obra de operarios y costos de mantenimiento	50
Costos generales y de administración	% de costos de operación	8
Modo de operación	horas/día	24
Duración del período de puesta en marcha	Semanas	20
Horas de operación	horas/período	8.000
Costos de mano de obra de operarios	US\$/ (operario*hora)	3,3
Costos de mano de obra de supervisión	US\$/ (supervisor*hora)	4,95
Costo de alcohol carburante	US\$/kg	0,7478

# ANEXO V

## Modelos Matemáticos de las Cinéticas de Algunos Procesos Biológicos

### 1. Modelo de co-fermentación a partir de glucosa y xilosa para *Z. mobilis*

El modelo fue desarrollado por Leksawasdi *et al.* [1] a partir de datos experimentales del proceso por lotes para una cepa recombinante de *Zymomonas mobilis*.

$$\begin{aligned}
 r_x &= [\alpha r_{x,1} + (1-\alpha) r_{x,2}] X \\
 r_{x,1} &= \mu_{\max,1} \left( \frac{S_1}{K_{sx,1} + S_1} \right) \left( 1 - \frac{P - P_{ix,1}}{P_{mx,1} - P_{ix,1}} \right) \left( \frac{K_{ix,1}}{K_{ix,1} + S_1} \right) \\
 r_{x,2} &= \mu_{\max,2} \left( \frac{S_2}{K_{sx,2} + S_2} \right) \left( 1 - \frac{P - P_{ix,2}}{P_{mx,2} - P_{ix,2}} \right) \left( \frac{K_{ix,2}}{K_{ix,2} + S_2} \right) \\
 r_{s,1} &= -\alpha q_{s,\max,1} \left( \frac{S_1}{K_{ss,1} + S_1} \right) \left( 1 - \frac{P - P_{is,1}}{P_{ms,1} - P_{is,1}} \right) \left( \frac{K_{is,1}}{K_{is,1} + S_1} \right) X \\
 r_{s,2} &= -(1-\alpha) q_{s,\max,2} \left( \frac{S_2}{K_{ss,2} + S_2} \right) \left( 1 - \frac{P - P_{is,2}}{P_{ms,2} - P_{is,2}} \right) \left( \frac{K_{is,2}}{K_{is,2} + S_2} \right) X \\
 r_p &= [\alpha r_{p,1} + (1-\alpha) r_{p,2}] X \\
 r_{p,1} &= q_{p,\max,1} \left( \frac{S_1}{K_{sp,1} + S_1} \right) \left( 1 - \frac{P - P_{ip,1}}{P_{mp,1} - P_{ip,1}} \right) \left( \frac{K_{ip,1}}{K_{ip,1} + S_1} \right) \\
 r_{p,2} &= q_{p,\max,2} \left( \frac{S_2}{K_{sp,2} + S_2} \right) \left( 1 - \frac{P - P_{ip,2}}{P_{mp,2} - P_{ip,2}} \right) \left( \frac{K_{ip,2}}{K_{ip,2} + S_2} \right)
 \end{aligned}$$

Parámetros cinéticos:

$\mu_{\max,1}$	0,31	$\mu_{\max,2}$	0,1	$q_{s,\max,1}$	10,9	$q_{s,\max,2}$	3,27	$q_{p,\max,1}$	5,12	$q_{p,\max,2}$	1,59
$K_{sx,1}$	1,45	$K_{sx,2}$	4,91	$K_{ss,1}$	6,32	$K_{ss,2}$	0,03	$K_{sp,1}$	6,32	$K_{sp,2}$	0,03
$P_{mx,1}$	57,2	$P_{mx,2}$	56,3	$P_{ms,1}$	75,4	$P_{ms,2}$	81,2	$P_{mp,1}$	75,4	$P_{mp,2}$	81,2
$K_{ix,1}$	200	$K_{ix,2}$	600	$K_{is,1}$	186	$K_{is,2}$	600	$K_{ip,1}$	186	$K_{ip,2}$	600
$P_{ix,1}$	28,9	$P_{ix,2}$	26,6	$P_{is,1}$	42,6	$P_{is,2}$	53,1	$P_{ip,1}$	42,6	$P_{ip,2}$	53,1

Concentraciones (en g/L):  $X$  – biomasa celular (en g/L),  $S_1$  – glucosa,  $S_2$  – xilosa,  $P$  – etanol  
 $\alpha = 0,65$



## 2. Modelo de sacarificación y fermentación simultáneas

El modelo fue desarrollado por South *et al.* [2] a partir de los datos experimentales obtenidos por estos mismos autores [3] empleando *Saccharomyces cerevisiae* como microorganismo de proceso.

$$r_s = -\left(k \cdot (1-x)^n + c\right) \cdot \frac{ES}{\varsigma_s} \cdot \left[\frac{k_{s/G}}{C + k_{s/G}}\right] \cdot \left[\frac{k_{s/P}}{P + k_{s/P}}\right]$$

$$r_c = -1.056 \cdot r_s - \left[\frac{kc \cdot C \cdot Bg}{Km \cdot \left(1 + \frac{G}{k_{C/G}}\right) + C}\right]$$

$$r_x = \frac{(Xc \cdot \mu_{\max} \cdot G)}{G + k_G} \cdot \left(1 - \frac{P}{k_{C/P}}\right)$$

$$r_G = (-1.056 \cdot r_s - r_c) \cdot 1.053 - \frac{r_x}{Y_{x/G}}$$

$$r_P = r_x \cdot \frac{Y_{P/G}}{Y_{X/G}}$$

### Parámetros cinéticos

$\alpha$	88	$c$	$0.18125 \text{ h}^{-1}$
$k$	$2.8624 \text{ h}^{-1}$	$kc$	$0.020 \text{ g} \cdot \text{U}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$
$k_G$	$0.05 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$	$k_{C/G}$	$0.62 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$
$k_{S/C}$	$5.85 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$	$k_{S/P}$	$50.35 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$
$K_s$	$1.49 \text{ L} \cdot \text{U}^{-1}$	$K_m$	$10.56 \text{ L} \cdot \text{U}^{-1}$
$n$	5.30	$x$	0.70
$Y_{X/G}$	0.09	$Y_{P/G}$	0.47
$\mu_{\max}$	$0.4 \text{ h}^{-1}$	$\varsigma_s$	$98.3 \text{ U} \cdot \text{g}^{-1}$

Concentraciones (en g/L):  $Xc$  –biomasa celular (en g/L),  $S$  – celulosa,  $C$  – celobiosa,  $G$  – glucosa,  $P$  – etanol

## Referencias

1. 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.
2. South C.R., Hogsett D.A.L., Lynd L.R. (1995). Modeling simultaneous saccharification and fermentation of lignocellulose to ethanol in batch and continuous reactors. *Enzyme and Microbial Technology*, 17: 797-803.
3. South C.R., Hogsett D.A., Lynd L.R. (1993). Continuous fermentation of cellulosic biomass to ethanol. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 39/40: 587-600.