UNIVERSIDAD CENTRAL "MARTA ABREU" DE LAS VILLAS

FACULTAD DE QUÍMICA Y FARMACIA

DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA

Tesis presentada en opción al Grado Científico de Doctor en Ciencias Técnicas

Especialidad Ingeniería Química

Procedimiento para la síntesis y el diseño óptimo de plantas discontinuas de obtención de bioetanol empleando bagazo de caña de azúcar.

Yailet Albernas Carvajal

Santa Clara

2013

UNIVERSIDAD CENTRAL "MARTA ABREU" DE LAS VILLAS

FACULTAD DE QUÍMICA Y FARMACIA

DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA

Tesis presentada en opción al Grado Científico de Doctor en Ciencias Técnicas

Especialidad Ingeniería Química

Procedimiento para la síntesis y el diseño óptimo de plantas discontinuas de obtención de bioetanol empleando bagazo de caña de azúcar.

Autor: MSc. Ing. Yailet Albernas Carvajal

Tutores: Dr.Sc. Erenio González Suárez

Dra. Gabriela Corsano

Santa Clara

2013

DEDICATORIA

Es difícil transitar este largo camino, aún teniendo el afecto de tu gente que confía que lo harás…ocurren sinsabores, contratiempos, pero la necesidad de vencer te impulsa aún a ciegas … el tiempo nunca se detuvo y llegó el día en que se culminó lo que tan lejos se veía … fue entonces que comprobé que aún a ciegas, mi brújula nunca perdió el rumbo…

A mis padres, por su constante amor y apoyo incondicional

A mi hermana, por la alegria que siempre me inspira

A la memoria de mis abuelos, pues sé que en algún lugar, siempre están conmigo

AGRADECIMIENTOS

A mi familia, mis padres y mi hermana por su amor, comprensión y eterno apoyo.

A mi tutor Erenio por su gran exigencia, orientación, confianza y demostrarme que sí podía.

A mi tutora Gabriela por su enseñanza, ayuda, sacrificio y superar barreras tan difíciles como la distancia y la diferencia de profesión entre nosotras, hasta convertirse en una excelente colega y amiga.

A Layanis por su importante apoyo en el desarrollo experimental del trabajo.

A los tesiantes Yudelsis, Raykel, Yeniset, Jany y Norge, por su valioso aporte al presente trabajo.

A mis oponentes de la Predefensa, Julio e Irenia, y a los miembros del tribunal, que sugirieron un gran perfeccionamiento de este trabajo.

A los colegas, que aún son mis profesores, del CAP y del Departamento de Ingeniería Química, por sus valiosos consejos, sugerencias y apoyo.

Al proyecto 7 del VLIR y al Dr. Harry Verelst por su ayuda durante la estancia en Bruselas.

A Meilyn … por todo…al fin !!!

A Teresa Milián, ya está cumplida tu promesa.

A mis grandes amigos de la vida, por su aliento diario, cariño, preocupación y apoyo en todo momento, unos acá cerquita y otros desde muy lejos, siempre han estado al día de todo…y nunca me han fallado.

A todos los familiares y amigos que siempre han estado pendientes.

A todos,

Muchas Gracias

SÍNTESIS

SÍNTESIS

En el trabajo se elabora un procedimiento, para obtener la síntesis y diseño óptimo de plantas discontinuas; el cual fue aplicado a la tecnología de obtención de etanol empleando hidrolizado de bagazo. Se determinan los modelos de las expresiones de velocidad de las etapas de pretratamiento e hidrólisis enzimática, teniendo en cuenta resultados obtenidos a nivel de laboratorio con diseños 2^2 y 2^3 variando las principales variables involucradas. Para la determinación de los modelos de las expresiones de velocidad en las etapas de pretratamiento se aplica el método diferencial de análisis de datos a través de la técnica de los mínimos cuadrados. En la hidrólisis enzimática se aplicó un diseño de experimento 2^3 con el fin de observar el comportamiento de la producción de ART en el tiempo, con estos resultados y utilizando un modelo cinético simplificado pseudo-homogéneo de Michaelis – Menten se determinan los parámetros fundamentales de la expresión cinética. A partir del modelo global propuesto se obtiene la configuración óptima de las etapas, el número de equipos en cada etapa, el volumen de los equipos y el mínimo costo total de producción. Dicho modelo global consiste en una formulación de programación matemática mixta entera no lineal *(MINLP)*, la cual es representada y resuelta mediante el Software Profesional, *General Algebraic Modeling System (GAMS)* versión 23.5 con la aplicación del Solver DICOPT. A través de un análisis combinado del modelo matemático con los indicadores dinámicos de rentabilidad se determina el tiempo óptimo de hidrólisis enzimática a emplear. Se analizan las posibles variantes a implementar que son en primer lugar las de acoplar la producción de hidrolizado de bagazo a una destilería vendiendo etanol y en segundo lugar vendiendo furfural si se garantiza un mercado para ello.

ÍNDICE

INTRODUCCIÓN 1
CAPÍTULO 1. ANÁLISIS DE LA BIBLIOGRAFÍA 5
1.1. Aspectos generales de la producción de bioetanol empleando residuos lignocelulósicos. 5
1.2. Aspectos tecnológicos de la obtención de bioetanol a partir de bagazo 7
1.3. Generalidades de los procesos discontinuos. 9
1.3.1. Características de plantas con funcionamiento discontinuo. 10
1.4. Conceptos básicos para el estudio de procesos discontinuos. 11
1.4.1. Clasificación de la planta según ruta de producción 11
1.4.2. Tiempos relacionados con procesos discontinuos 13
1.4.3. Factor de tamaño. 14
1.5. Características Estructurales 15
1.5.1. Modo de operación de las unidades en paralelo fuera de fase. 16
1.5.2. Modo de operación de las unidades en paralelo en fase. 16
1.6. Reglas de transferencia entre tareas 17
1.6.1. Tiempo de Espera Nulo 17
1.6.2. Tiempo de Espera Limitado 18
1.6.3. Sin Almacenamiento Intermedio 18
1.6.4. Almacenamiento Intermedio Ilimitado 18
1.6.5. Almacenamiento Intermedio Limitado 18
1.7. Línea de producción y sus elementos. Cálculos básicos. 19
1.8. Generalidades de la síntesis y dimensionamiento. 21
1.9. Modelación matemática y optimización de procesos discontinuos 22
1.10. Distintos enfoques de problema de síntesis, diseño y operación de procesos discontinuos. 23
1.10.1. Representación de las aproximaciones matemáticas (MILP y MINLP). 26
1.10.2. Algoritmos de resolución en la síntesis y diseño de procesos discontinuos. 27
1.11. Procedimiento para la síntesis y diseño óptimo de plantas discontinuas. 29
1.12. Conclusiones Parciales. 34
CAPÍTULO 2. APLICACIÓN DEL PROCEDIMIENTO A LA TECNOLOGÍA DE BIOETANOL EMPLEANDO HIDROLIZADO DE BAGAZO. 35
2.1. Aplicación del procedimiento al proceso de obtención de etanol empleando hidrolizado de bagazo. 35
2.1.1 Descripción de la tecnología del proceso de obtención de etanol empleando hidrolizado de bagazo. 35
2.1.2. Diagrama de bloques del proceso. 37
2.1.3. Determinación de las formas de conducción de las etapas. 38
2.1.4. Construcción del Diagrama de Gantt preliminar del proceso. 39
2.1.5. Determinación del tiempo de ciclo Limitante (TC). 39
2.1.6. Determinación del tipo de planta atendiendo a la estructura de la producción. 40
2.2. Definición de las reglas de transferencia a emplear 40
2.3. Desarrollo de los balances de masa y energía 40
2.4. Determinación de los modelos fenomenológicos 41
2.4.1. Desarrollo experimental de la hidrólisis ácida 41
2.4.2. Estudio cinético del pretratamiento del bagazo con H_2SO_4. 42
2.4.3. Determinación de los modelos de expresiones de velocidad de la hidrólisis ácida. 44
2.4.4. Cálculo del tiempo de reacción química para la etapa de hidrólisis ácida. 47
2.5. Desarrollo experimental de la hidrólisis básica 49
2.5.1. Estudio cinético del pretratamiento con NaOH y etanol. 49
2.5.2. Determinación de los modelos de expresiones de velocidad de la hidrólisis básica. 51
2.5.3. Cálculo del tiempo de reacción química para la etapa de hidrólisis básica. 54
2.6. Desarrollo experimental de la hidrólisis enzimática 56
2.6.1. Modelo cinético pseudo - homogéneo para la reacción de hidrólisis enzimática del bagazo. 58
2.6.2. Cálculo del tiempo de reacción química para la etapa de hidrólisis enzimática. 65
2.7. Prefermentación 66
2.7.1. Fermentación 67
2.8. Conclusiones Parciales 68

CAPÍTULO 3. SUPERESTRUCTURA PARA LA SÍNTESIS Y DISEÑO ÓPTIMO DE UNA PLANTA DE BIOETANOL EMPLEANDO HIDROLIZADO DE BAGAZO..... 69
3.1. Formulación del modelo global y la superestructura. 69
3.2. Restricciones del modelo 71
3.3. Modelo de superestructura para las operaciones de pretratamiento ácido, básico e hidrólisis enzimática.. 73
3.4. Modelo de superestructura para las operaciones de prefermentación y fermentación de etanol. 75
3.5. Superestructura para las operaciones de pretratamiento ácido, básico e hidrólisis enzimática. 77
3.6. Superestructura para las operaciones de prefermentación y fermentación. 78
3.7. Balance de masa elemental para el crecimiento en la prefermentación. 79
3.8. Balance de masa elemental para la formación de producto en la reacción de fermentación. 80
3.9. Balance de masa de las operaciones fermentativas. 80
3.9.1. Ecuaciones en diferencias finitas. 81
3.10. Restricciones de tiempo y secuenciamiento. 82
3.10.1. Ecuaciones de alimentaciones y conexiones de fermentadores. 83
3.10.2. Restricciones de conexión de fermentadores. 84
3.11. Parámetros considerados en la optimización del proceso de producción de etanol. 85
3.12. Estimación del tiempo de hidrólisis enzimática óptimo. 86
3.13. Resultados óptimos obtenidos mediante la implementación en GAMS. 90
3.14. Diagrama de Gantt de la opción óptima 93
3.15. Conclusiones Parciales 96
CONCLUSIONES 97
RECOMENDACIONES 98
BIBLIOGRAFÍA 99
ANEXOS 113

INTRODUCCIÓN

INTRODUCCIÓN

Las investigaciones en procesos discontinuos, han elevado su interés en las últimas décadas a pesar de que la mayoría de los trabajos publicados en la literatura de Ingeniería Química tienden a enfocar los procesos continuos como un estado seguro. Desde finales de los noventa los mercados globales se caracterizaron por una estabilidad en la demanda de volumen y producción, lo cual favorecía los procesos continuos; sin embargo, este modelo empezó a cambiar drásticamente a finales del último siglo, ya que los principales mercados con niveles altos de volatilidad requerían de procesos flexibles a los cambios repentinos; los procesos discontinuos son los ideales para este tipo de situación.

Por otro lado, la industria continua genera además una cantidad de productos en menor cantidad, pero que la mayoría de las veces presentan un mayor valor añadido y estos se procesan en plantas de funcionamiento discontinuo ***(Majozi, 2010)***.

Aspecto de vital importancia a tener en cuenta a la hora de analizar los procesos discontinuos o con etapas discontinuas, es la organización, o planificación de cada una de las operaciones de manera tal que se logre obtener el producto en el menor tiempo posible o, si el proceso lo permite, lograr la continuidad del mismo mediante la combinación de tareas.

Numerosas han sido las tecnologías estudiadas teniendo en cuenta los aspectos relacionados con procesos discontinuos en trabajos precedentes, fundamentalmente en el campo de la industria química en general y la farmacéutica. En las últimas décadas una tecnología que ha tomado auge en la búsqueda de alternativas de combustibles renovables es el desarrollo del etanol de segunda generación, o sea a partir de residuos lignocelulósicos como el bagazo de caña de azúcar, o los hidrolizados derivados de ella ***(Gálvez, 2004)***. Los estudios previos han demostrado que este proceso presenta etapas continuas y discontinuas; las etapas discontinuas tales como la hidrólisis enzimática y la fermentación se consideran críticas; ya que presentan la peculiaridad de que los tiempos de duración de las mismas son elevados, oscilando sobre las 12 horas la hidrólisis enzimática y 24 h la fermentación ***(Mesa, 2010)***. Este aspecto es muy importante en su análisis pues provoca que el proceso presente elevados tiempos de espera en esas etapas, lo cual afecta el tiempo total del proceso y provoca que para lograr la continuidad del mismo se necesite a primera instancia un elevado número de equipos, lo cual tiende a afectar la rentabilidad del mismo.

La industria alcoholera cubana debe buscar nuevas fuentes de materias primas que se puedan complementar con la miel en el proceso de obtención de etanol y que a la vez logre ser competitiva desde el punto de vista técnico y económico y es una de las formas de cumplir con los lineamientos económicos aprobados en el *VI* Congreso del Partido Comunista de Cuba, referido al desarrollo industrial y la diversificación azucarera ***(PCC, 2012)***. Precisamente obteniendo etanol empleando hidrolizado de bagazo se está diversificando la industria azucarera al tener otro uso el bagazo y se está logrando un mayor desarrollo industrial al implementar otra tecnología que, además permite obtener otros coproductos como el furfural y la lignina que aumentan la rentabilidad del proceso global.

En numerosas investigaciones se ha demostrado que la tecnología de etanol a partir de bagazo por si solo aún presenta el inconveniente de que para lograr la rentabilidad se necesita aprovechar la posibilidad de obtener coproductos que lo garanticen, como el caso del furfural y la lignina ***(Mesa, 2010)***, ***(Morales et al., 2013)***, así como un buen diseño que pueda atenuar u optimizar los costos teniendo en cuenta la óptima programación que es esencial en la determinación y reducción del tiempo del proceso.

Teniendo en cuenta estos aspectos se enmarca como **Problemática Científica de la investigación** que, no aparece reportado un procedimiento para el diseño óptimo económico de la tecnología de obtención de etanol empleando bagazo de caña de azúcar, que tenga en cuenta de forma simultánea la modelación y el diseño de las etapas con la aplicación de los conceptos básicos de diseño de procesos discontinuos.

Por lo que la **Hipótesis** que da respuesta a dicho problema es que, mediante la aplicación combinada de los conceptos básicos de diseño de procesos discontinuos con la correcta configuración de los equipos en planta y la simulación de los procesos fenomenológicos de cada etapa, es posible la síntesis y diseño óptimo económico de una planta para la obtención de bioetanol empleando bagazo de caña de azúcar.

Siendo entonces el **Objetivo General** de la investigación:

Elaborar un procedimiento para la síntesis y diseño óptimo de plantas discontinuas de obtención de etanol empleando bagazo de caña de azúcar, que considere los aspectos básicos

de dichos sistemas, combinados con las configuraciones de los equipos y los aspectos económicos.

Los **Objetivos Específicos** para dar cumplimiento al objetivo general son:

1. Elaborar un procedimiento para el diseño de instalaciones que considere la optimización de la logística de las etapas discontinuas.
2. Establecer los modelos fenomenológicos de las principales etapas de la producción de bioetanol empleando hidrolizado de bagazo mezclado con otros sustratos, a partir de estudios de laboratorio.
3. Determinar la configuración tecnológica y los tiempos de operación de cada una de las etapas discontinuas, a partir de la propuesta de variantes, basadas en la aplicación de los conceptos básicos de diseño de sistemas discontinuos y la programación no lineal.
4. Determinar y optimizar desde el punto de vista económico las condiciones de diseño de la instalación propuesta.

Novedades fundamentales de la investigación.

- **Científicas**
  - Un procedimiento para el análisis, síntesis y diseño óptimo de procesos discontinuos.
  - El diseño de una planta para la obtención de bioetanol empleando hidrolizado de bagazo mezclado con otros sustratos basado en los conceptos de síntesis y diseño de procesos discontinuos, combinando los resultados obtenidos a escala de laboratorio con datos de plantas reales.
  - Determinación del tiempo óptimo de la hidrólisis enzimática en un proceso tecnológico de producción de bioetanol de bagazo con sacarificación y fermentación separada.
- **Aplicación**
  - La planta propuesta puede anexarse e integrarse a una destilería, en la reconversión de la industria azucarera para el incremento de la disponibilidad de azúcares fermentables con vistas a la producción de bioetanol sin o con coproductos.

Aportes fundamentales de la investigación.

- Determinación de los modelos de las expresiones de velocidad de los principales componentes de interés en los pretratamientos ácido y básico, así como la obtención de los perfiles de conversión - tiempo de los mismos.
- Desarrollo del modelo cinético simplificado a partir de un mecanismo pseudo-homogéneo de Michaelis - Menten para la reacción de hidrólisis enzimática del material celulolignítico producto del pretratamiento del bagazo.
- Aplicación de la combinación de los conceptos de factor de tamaño de la etapa con los modelos fenomenológicos que describen las mismas en el modelo global de programación no lineal para el diseño óptimo.
- Desarrollo de un modelo matemático que puede ser utilizado como herramienta de análisis y toma de decisiones en el diseño óptimo de plantas de bioetanol empleando como una de las materias, primas bagazo de caña de azúcar.

CAPÍTULO 1. ANÁLISIS DE LA BIBLIOGRAFÍA

CAPÍTULO 1. ANÁLISIS DE LA BIBLIOGRAFÍA

1.1. Aspectos generales de la producción de bioetanol empleando residuos lignocelulósicos.

La alta dependencia económica de los combustibles fósiles y los efectos devastadores sobre el clima y el medio ambiente han hecho que las investigaciones actuales giren hacia la búsqueda de nuevas fuentes de energías limpias y renovables, como los biocombustibles ***(Morales, 2012)***. Se entiende por biocombustibles, aquellos que se producen a partir de materias primas de origen agropecuario, agroindustrial o desechos orgánicos, como el biodiesel, bioetanol y biogás.

Según refieren numerosos autores ***(Laser et al., 2002)***; ***(Pan et al., 2005)***; ***(Sánchez y Cardona, 2005)***; ***(Balat et al., 2008)***; ***(Cortínez, 2010)*** un resumen de las principales ventajas de la producción de bioetanol, es que además de producirse a partir de fuentes renovables y por lo tanto inagotables, es una fuente más limpia de combustibles ya que al ser mezclado con gasolina aumenta el octanaje promoviendo una mejor combustión y por lo tanto reduce la necesidad de incorporar aditivos altamente tóxicos como el benceno y las emisiones de CO en un 25 o 30 por ciento cuando el 10 por ciento es de etanol en la mezcla. El bioetanol se puede extraer de cereales (maíz, trigo, avena, cebada), papa, remolacha, caña de azúcar, biomasa forestal, residuos pecuarios, residuos de las cosechas y de las agroindustrias ***(Cervantes, 2010)***; ***(Gallardo et al., 2011)***.

Sin embargo, la utilización de azúcares provenientes de material lignocelulósico *(biomasa lignocelulósica),* para producir bioetanol es uno de los aspectos más tratados actualmente ***(Acevedo y Sarmiento, 2008)***; ***(Noratiqah et al., 2013)***. A pesar de que la biomasa lignocelulósica es usada en su mayor porcentaje, esta no es procesada tal y como se encuentra en la naturaleza para la producción de biocombustibles, si no que necesita ser transformada para obtener una mayor producción ***(Domínguez et al., 2012)***, y son la conversión biológica y química de la biomasa los medios para lograr la transformación. Estos métodos generalmente involucran diversos pasos secuenciales: pretratamiento, fraccionamiento de lignocelulosas, hidrólisis de la celulosa y fermentación ***(Lavarack et al., 2000)***.

Uno de los conceptos más empleados actualmente es el de biorrefinería, que permite integrar el proceso a partir del material natural que se procesa, y donde se obtienen simultáneamente

varios productos que pueden ser un biocombustible, calor u otros productos de alto valor agregado ***(Pan et al., 2005)*** . El reto tecnológico y económico más grande, en el tema de las biorrefinerías de biomasa es disminuir el costo efectivo de azúcares reductores solubles de la masa lignocelulósica ***(Sun y Cheng, 2002)***; ***(Percival y Geoffrey, 2008)***.

De forma general la obtención de bioetanol a partir de residuos lignocelulósicos, sigue el mismo esquema del proceso independientemente del tipo de biomasa, pero la complejidad estructural de la biomasa lignocelulósica hace imprescindible una etapa eficaz de pretratamiento para incrementar el balance de los procesos de conversión posteriores ***(Caraballo, 2007)***; ***(Cardona y Sánchez, 2007)***; ***(Tan et al., 2008)***.

El propósito del pretratamiento es disminuir o eliminar las barreras físicas y químicas, tales como la cristalinidad de la celulosa, los grupos acetilos de la hemicelulosa y los enlaces entre la hemicelulosa y la lignina ***(Pernalete et al., 2008)***, además de aumentar la porosidad del material y eliminar o disminuir la presencia de sustancias que interfieran o dificultan la hidrólisis enzimática. En una materia prima no tratada, las fibras de celulosa, con una alta cristalinidad, se encuentran dentro de una no muy bien organizada matriz de hemicelulosa y envuelta en una pared de lignina que le da la rigidez al material lignocelulósico ***(Domínguez et al., 2012)***.

Se reportan diferentes métodos para hacer la biomasa sólida más accesible a un posterior tratamiento químico o biológico ***(Demirbas, 2005)***, los que se clasifican en cuatro categorías: físicos, químicos, biológicos y combinados ***(Sun y Cheng, 2002)*** y ***(Mesa, 2010)***.

Luego del pretratamiento de la biomasa se lleva a cabo la hidrólisis enzimática de la celulosa que se basa en la capacidad de algunos microorganismos, fundamentalmente hongos y bacterias, de producir un conjunto de enzimas extracelulares capaces de liberar, a partir de las cadenas celulósicas, las moléculas de D-glucosa que las constituyen ***(Mesa, 2010)***.

La hidrólisis enzimática de biomasa lignocelulósica ha recibido especial atención en la última década debido a su potencial para convertir la fracción celulósica de sustratos lignocelulósicos en azúcares reductores, incluyendo la glucosa, los cuales son materia prima para la producción de bioetanol y otros productos químicos ***(Jorgensen et al., 2007)***. La reacción se lleva a cabo según ***(Duff y Murray, 1996)*** bajo condiciones suaves (pH:4.8, T:45-50°C) y es catalizada por las enzimas celulasas. El modo de acción de las enzimas influencia la tasa de reacción, tal como lo afirman ***(Li et al., 2004)***. Al contrario de los catalizadores comunes, las enzimas

presentan una elevada especificidad con respecto al sustrato y su uso reduce la obtención de subproductos indeseables en la reacción ***(Segel, 1995)***; ***(Leelavatcharamas et al., 2013)***, disminuyendo así los costos de separación de los productos y los problemas de tratamiento de efluente.

González ***(González, 2007)*** plantea que a pesar de las reservas presentadas por algunos autores, relacionadas con la especificidad de las diferentes celulasas y su modo de acción, se reconoce la existencia de tres tipos de celulasas en los sistemas completos: endoglucanasas, exoglucanasas o celobiohidrolasa y β-glucosidasa o celobiasa ***(Andrić et al., 2010)*** y ***(Caspeta et al., 2014)***.

1.2. Aspectos tecnológicos de la obtención de bioetanol a partir de bagazo

Una de los retos que actualmente presenta la tecnología de bioetanol a partir de materiales lignocelulósicos lo constituye sin lugar a dudas el desarrollo de la tecnología a escala industrial, debido a la complejidad de las operaciones, así como a los grandes volúmenes de algunos materiales involucrados. Estos aspectos han sido abordados por varios autores, por ejemplo, ***(Sammak et al., 2007)*** presentan un estudio detallado de una planta de 167 m^3/d de bioetanol de 99,8 por ciento alcohólico, a partir del almidón contenido en el trigo, en el cual se aprecian los elevados volúmenes y por ende dimensiones de los equipos necesarios para ello; tal es el caso de la etapa de fermentación que presenta diez fermentadores operando en serie con una capacidad de 1048 m^3 cada uno, con un diámetro de 8,74 m y una altura de 17,5 m cada uno. En este caso el tiempo total de fermentación es de 50 horas.

De forma similar se han realizado análisis preliminares de la etapa de hidrólisis enzimática, debido a los grandes volúmenes de agua que se manejan en esa etapa, por lo que se hace necesario establecer un compromiso con la consistencia del material a hidrolizar, o mejor dicho, el por ciento de sólidos y los volúmenes a manejar, con los respectivos rendimientos a obtener.

Recientemente ***(Granado, 2013)*** realizó un análisis de las etapas de pretratamiento ácido, básico e hidrólisis enzimática para obtener 500 HL/d de bioetanol, operando en régimen continuo, obteniendo los resultados mostrados en la tabla 1.1.

Tabla 1.1. Diseño de equipos en operación continua ***(Granado, 2013)***.

Etapa	***No. de equipos***	***Volumen de cada equipo (m^3)***
Pretratamiento ácido	4	48
Pretratamiento básico	4	48
Hidrólisis enzimática	22	246

Todos estos equipos son del tipo flujo en pistón, están conectados en paralelo y fueron diseñados empleando las expresiones cinéticas de las reacciones involucradas en cada etapa.

Por otro lado ***(Cornes, 2013)***, empleando la cinética de las reacciones fundamentales realizó los diseños de las mismas etapas operando en régimen discontinuo, obteniendo los resultados que se muestran en la tabla 1.2.

Tabla 1.2. Diseño de equipos en operación discontinua ***(Cornes, 2013)***.

Etapa	***No. de equipos***	***Volumen de cada equipo (m^3)***	***No. lotes diarios***
Pretratamiento ácido	4	34	10
Pretratamiento básico	8	33	9
Hidrólisis enzimática	23	240	-

En el caso de hidrólisis enzimática no se aprecia el número de lotes diarios debido a que el tiempo total del proceso calculado fue de 40,32 h ***(Cornes, 2013)***.

Si se analizan los resultados de diferentes autores, el tema de la economía del proceso se ve comprometido aún en esta tecnología, por los volúmenes de los equipos y la forma de operación, es por ello que es necesario que la misma se integre al concepto de biorrefinería a fin de obtener y comercializar los coproductos que se producen en el proceso como vía para lograr la rentabilidad del mismo. Tal es el caso del furfural de la etapa de fraccionamiento ácido ***(Lavarack et al., 2000)***, ***(Morales et al., 2013)*** y la lignina del pretratamiento básico como lo abordan ***(González, 2004)***, ***(Pérez, 2013)*** aspecto que favorece además la eficiencia de la hidrólisis enzimática ***(Zhao et al., 2008)***, ***(Mesa et al., 2011a)***.

También en busca de la factibilidad se han hecho experimentos de mezclas de hidrolizado de bagazo y miel del proceso azucarero para ser empleados en la fermentación alcohólica. De esta forma se incorpora otra fuente de azúcares y a su vez si se hace una comparación con el proceso de fermentación tradicional, el uso del hidrolizado reduce los consumos de agua

fresca, ya que con el mismo se puede lograr la dilución de la miel. Esto fue abordado por ***(Morales, 2012)***.

El proceso de obtención de etanol empleando hidrolizado de bagazo presenta etapas discontinuas de muy larga duración, como es el caso de la hidrólisis enzimática y la fermentación alcohólica, las cuales pueden presentar tiempos de operación de 12 y 24 h e incluso mayores. Estos elevados tiempos de operación provocan largos tiempos de residencia de los materiales en los equipos, provocando además una subutilización de los equipos previos a estas etapas, pues se encuentran en espera sin ser utilizados, afectando los costos por este concepto. Por otra parte, los diseños que se han hecho hasta el momento de estas tecnologías solo han considerado la secuencia de las operaciones operando en serie, lo cual también provoca elevados tiempos de espera de las etapas del proceso.

1.3. Generalidades de los procesos discontinuos.

En la industria química existe un gran número de plantas que se caracterizan por la diversidad de productos a elaborar y por variaciones estacionales de su demanda; lo que conlleva a una discontinuidad en la producción y a las denominadas plantas de funcionamiento discontinuo ***(Corsano, 2005)***. Los procesos discontinuos, como todos los procesos químicos involucran una secuencia de tareas que transforman la materia prima (entrada) en productos (salida). La producción discontinua o a batch, como también se denomina, generalmente se lleva a cabo en equipos estandarizados que pueden ser adaptados fácilmente a diferentes condiciones operativas y si es necesario reconfigurarlos para producir otros productos diferentes. Las operaciones discontinuas tienen riesgos aislados: si un lote se pierde, la pérdida está confinada a solo esa parte del material ***(Biegler et al., 1997)***.

Las unidades discontinuas están caracterizadas por un tiempo de procesamiento y no permiten la carga y descarga simultánea del material. El ejemplo más sencillo de una unidad discontinua son los tanques de almacenamiento, donde el material es almacenado por un lapso de tiempo. Una unidad que opera por lotes puede realizar varias tareas en forma consecutiva, recibiendo alimentaciones en ciertos tiempos y luego de procesar durante un tiempo, produce productos finales o intermedios.

1.3.1. Características de plantas con funcionamiento discontinuo.

Generalmente, se trata de productos con una estacionalidad en la demanda y cuya síntesis se puede efectuar a través de diversos equipos. Los procesos químicos discontinuos están relacionados preferentemente, con los sectores de alimentación y farmacéuticos, entre otros ***(Acevedo y González, 1999)***.

Dentro del tipo de plantas que funcionan de forma discontinua existe una gran variedad en su forma de operación, utilización del equipo disponible y en los factores económicos. Dependiendo de estas características, el planteamiento del problema para el diseño óptimo y su resolución requiere diferentes procedimientos. Según lo afirman ***(Espuña, 1994)*** y ***(Acevedo y González, 1999)*** una planta de funcionamiento discontinuo se caracteriza esencialmente por:

- productos a obtener y su interdependencia
- distribución de la demanda de los productos
- tipo de funcionamiento del equipo
- asignación de equipos a tareas
- estructura de la producción

Atendiendo a estas características, se observa por tanto, que las componentes básicas de una planta de funcionamiento discontinuo quedarán determinadas por:

- sus necesidades de producción (demanda interna y externa),
- las tareas a realizar y el orden en que deben realizarse para obtener un producto a partir de sus materias primas,
- los equipos disponibles para realizar estas tareas.

En las plantas reales el grado de complejidad en la etapa de diseño dependerá de la categoría deseada, complejidad que crece esencialmente con el grado de flexibilidad exigido. En este contexto ***(Biegler et al., 1997)*** explica que existen dos problemas básicos:

- un problema de diseño: que dados los requisitos de producción, se debe determinar el dimensionamiento de forma tal que los costos de capital sean mínimos,
- un problema de planificación de la producción y secuenciación de tareas: en que dadas las especificaciones de la planta y ciertos requisitos de producción, se debe determinar cuándo y en qué cantidades se deben fabricar los productos *(problema de planificación de la producción),* y decidir en qué equipos se deben llevar a cabo las diversas tareas

del proceso de producción, y en qué momento deben comenzarse y finalizar tales tareas *(problema de asignación de tareas y secuenciación de operaciones)*.

1.4. Conceptos básicos para el estudio de procesos discontinuos.

De forma general una planta química discontinua se puede considerar como un ensamblamiento de equipos de proceso de varios tipos y tamaños; capaz de llevar a cabo una serie de tareas diferentes en modo de operación discontinuo o semicontinuo. En su trabajo ***(Acevedo y González, 1999)***, afirman que un primer aspecto a tener en cuenta a la hora de analizar cualquier proceso químico es la aparición de varias clases de productos, entre los que se encuentran:

- los productos finales: productos que se obtienen como resultado final del proceso productivo,
- los productos intermedios: se utilizan como material base para la fabricación de otros productos dentro de la misma planta,
- los productos base: pueden utilizarse como materia prima en la misma planta ***(Biegler et al., 1997)***.

Primeramente se debe hacer un análisis general del proceso, para lo cual se debe tener en cuenta la topología del proceso, tal como lo afirma ***(Yu y Ming, 2009)***, o sea si se lleva a cabo en etapas simples o en múltiples etapas. Por otra parte, los mecanismos de asignación de los equipos a las tareas pueden ser:

- **De asignación fija:** Cada tarea se efectúa en un equipo específico.
- **De asignación flexible:** Cada tarea puede efectuarse en uno o varios tipos de equipos, admitiéndose que varios equipos funcionen en paralelo.

1.4.1. Clasificación de la planta según ruta de producción

Varios autores como ***(Corsano et al., 2006b)*** y ***(Espuña, 1994)*** han coincidido en que la planta de producción en general puede tener tres tipos de clasificaciones atendiendo a la ruta de producción requerida para el producto, ellas son:

- **Planta Multiproducto** *(Flowshop plant)*: en la cual todos los productos siguen la misma secuencia a través de todas las etapas de producción y se obtienen varios productos similares ***(Scenna et al., 1999)***. Esta es la clasificación fundamental de los

procesos discontinuos considerando la ruta de producción requerida según ***(Voudouris y Grossmann, 1996)***, ***(Biegler et al., 1997)***.

- **Planta Multipropósito** (*Jobshop plant*): en la cual los productos no necesariamente siguen la misma secuencia o requieren de todas las etapas a través del proceso de producción y obtienen productos distintos al mismo tiempo y un mismo producto puede seguir caminos diferentes a través de la planta ***(Mah, 1990)***.
- **Multiplanta** (*Multiplant*): que son plantas con la estructura de dos o más plantas multiproducto operando en paralelo ***(Corsano et al., 2007b)***

La planta multipropósito a su vez puede tener dos clasificaciones como explican ***(Voudouris y Grossmann, 1996)*** y ***(Biegler et al., 1997)***: multipropósito secuencial y no secuencial. En la planta secuencial es posible identificar una dirección específica en la ruta de la planta que es seguida por los caminos de producción de todos los productos; los casos restantes son multipropósito no secuencial, como se puede apreciar en la figura 1.1.

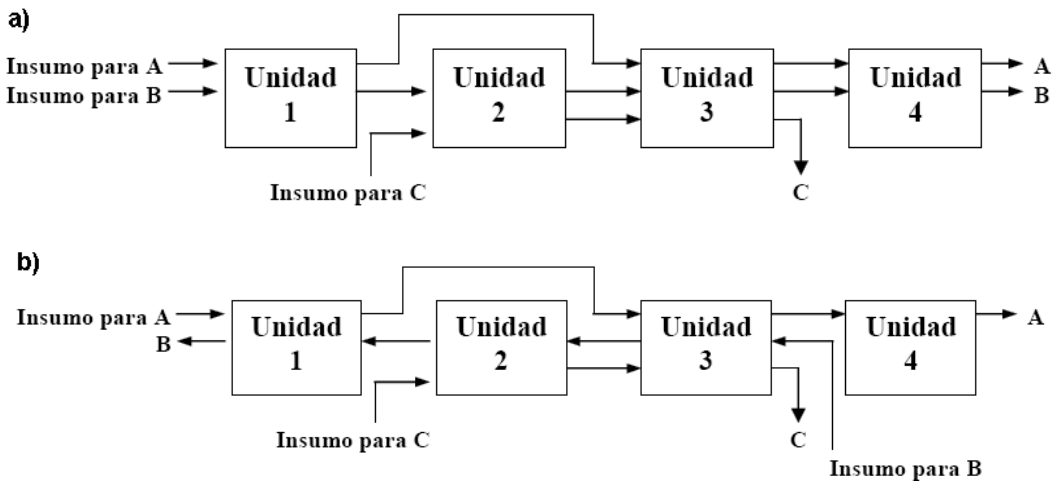


Figura 1.1. Clasificación de las plantas multipropósitos atendiendo a la secuencia de las operaciones; a) Multipropósito secuencial, b) Multipropósito no secuencial.

Según las definiciones antes dadas es factible afirmar que una planta multiproducto es una planta multipropósito secuencial, pero lo inverso no siempre es cierto. Como la clase de plantas multiproducto está contenida en la clase de plantas multipropósito todos los métodos de diseño propuestos para plantas multipropósito son aplicables al caso multiproducto. ***(Corsano et al., 2006b)*** y ***(Corsano, 2005)***. Por otra parte, ***(Reklaitis, 1990)*** corrobora que las plantas multiproducto son usadas cuando los productos presentan una similitud química entre

ellos, mientras que cuando las similitudes decrecen, la planta se convierte en multipropósito. La secuenciación de tareas dentro del proceso, queda determinada por la asignación de tareas a los equipos.

Tal como lo ha descrito ***(Smith, 2005)*** para la representación del proceso sintetizado, la representación gráfica más empleada es el Diagrama de Gantt, el cual es un tipo de gráfico de barras que ilustra el nivel de utilización de las unidades de proceso y almacenamiento por los diversos productos a lo largo del tiempo o sea la organización del proyecto, ilustra las fechas de inicio y terminación de cada una de las operaciones. A pesar de que el Diagrama de Gantt es muy útil y valioso para pequeños proyectos puede ser un inconveniente para los grandes proyectos, o mejor dicho proyectos con más de 30 actividades ***(Biegler et al., 1997)***.

La producción de etanol empleando hidrolizado de bagazo no ha sido clasificada atendiendo a los conceptos básicos de sistemas discontinuos tratados en el presente epígrafe. La misma es una planta de asignación flexible, que atendiendo a la ruta de producción cumple con las características de multipropósito secuencial, teniendo en cuenta que además del producto principal *(bioetanol)* es posible obtener otros coproductos *(furfural y/o lignina)*.

1.4.2. Tiempos relacionados con procesos discontinuos

A la hora de analizar procesos discontinuos ***(Mah, 1990)*** refiere otros tres conceptos esenciales que los caracterizan, estos son:

- **Tiempo de espera de etapa:** Es el tiempo que se demora una etapa para pasar a la siguiente.
- **Tiempo del ciclo limitante (TC):** Es el tiempo comprendido entre fabricaciones de lotes de un mismo producto (excluyendo los retrasos derivados a la puesta en marcha o cambio de producto) ***(Rippin, 1983)***, ***(Corsano et al., 2006c)***.
- **Tiempo total del proceso (TTP):** período de tiempo entre el comienzo de la acción inicial y el acabado de la acción final de la misma carga. Ambos conceptos también fueron abordados por ***(Sabadí, 2010)***.

Una de las problemáticas más comunes de los procesos discontinuos en general es la larga duración de algunas de las etapas presentes, por lo que una de las estrategias que se aplican comúnmente para la reducción del TTP es el solapamiento entre etapas, lo cual de acuerdo con lo planteado por ***(Acevedo y González, 1999)***, cuando el proceso opera sin solapamiento entre

etapas, el tiempo del ciclo limitante es por definición igual al tiempo total del proceso; mientras que el solapamiento permite reducir dicho tiempo, como se puede apreciar en la figura 1.2 ***(Knopf et al., 1982)***.

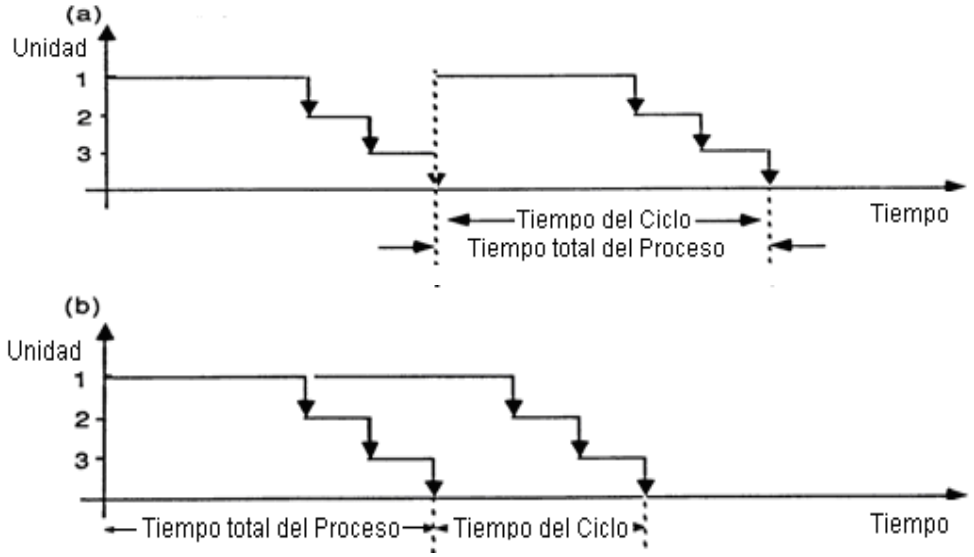


Figura 1.2. Diagrama de Gantt mostrando la utilización de las diferentes unidades y el ciclo limitante; a) en operación sin solapamiento; b) en operación con solapamiento.

En la operación sin solapamiento el tiempo del ciclo se calcula como:

$$TC = \sum_{j=1}^{M} \tau_j \qquad (1.1)$$

Y cuando se opera con solapamiento sería:

$$TC = \max_{j=1,M} \{\tau_j\} \qquad (1.2)$$

Donde τ_j es el tiempo de procesamiento en la etapa *j*, ***(Biegler et al., 1997)***.

1.4.3. Factor de tamaño.

Uno de los conceptos básicos en la descripción de los procesos discontinuos que ha sido y es ampliamente aplicado en el diseño de los equipos de los mismos es el factor de tamaño (*size factor*). Este es un factor de escala (masa o volumen) que queda determinado por los balances de masa de cada tarea y las propiedades físicas y químicas de los materiales en cada paso de la

tecnología o receta, como también se le conoce en los procesos discontinuos, que fijarán las condiciones de operación de los equipos, y se define como sigue:

$$SF_{ij} = \frac{Cantidad\ \ procesada\ en\ la\ subtarea\ \ por\ c\ \arg a}{Cantidad\ de\ producto\ \ final\ \ por\ c\ \arg a} \qquad (1.3)$$

El factor de tamaño de la tarea *j* para el producto *i*, (SF_{ij}) será el máximo de todos los factores de las subtareas comprendidas.

Estos factores de escala tal como lo han referido clásicos del tema como ***(Grossmann y Sargent, 1979a)***, permiten relacionar las dimensiones del lote con el tamaño de los equipos, aspecto que al ser trabajado dentro de un modelo de optimización permite simplificar notablemente el modelo pues se alcanza una estructura posinomial que asegura la existencia de un único óptimo del problema.

$$V_j \geq SF_{ij}\ \ B_i \qquad (1.4)$$

Donde: V_j es el volumen del equipo de la etapa *j* y *Bi* es el tamaño del lote del producto final *i*.

Este aspecto ha sido muy utilizado con el transcurso de los años en trabajos posteriores como ***(Galiano y Montagna, 1993)***; ***(Knopf et al., 1982)***; ***(Modi y Karimi, 1989)***; ***(Ravemark, 1995)***; ***(Voudouris y Grossmann, 1992)*** y ***(Fumero et al., 2012)***.

1.5. Características Estructurales

El tiempo de ciclo limitante o tiempo del ciclo, de cada producto es el elemento básico que controla el proceso de producción y es el cuello de botella que limita la utilización del equipo en el proceso ***(Biegler et al., 1997)*** y ***(Chirino, 2012)***. Existen varias estrategias que permiten reducir dicho tiempo del ciclo, ellas son:

- Utilización de unidades en paralelo,
- combinación y descomposición de tareas,
- utilización de almacenamiento intermedio,
- reglas de transferencia entre tareas.

La utilización de unidades en paralelo además de reducir el tiempo del ciclo, reduce el tamaño de otros equipos implicados y permite un análisis en el costo de los equipos.

La descomposición de tareas reduce el tamaño de todos los equipos implicados. Por su parte la combinación de tareas y la inclusión de almacenamiento intermedio entre tareas consecutivas son consideradas los dos mecanismos para la reducción de los tiempos muertos o de espera de

los equipos. La forma más general en que se presenta la combinación entre tareas es la combinación entre etapas no consecutivas, lo cual es muy favorable pues implica la reutilización de equipos para tareas no consecutivas, favoreciendo los costos de los equipos y logra que la suma de tiempos de tareas llevadas a cabo en los equipos compartidos sea menor que el tiempo del ciclo.

1.5.1. Modo de operación de las unidades en paralelo fuera de fase.

Generalmente los tiempos de procesamiento de las etapas de una planta son distintos y más aún si se consideran varios productos. Debido a esta diferencia algunos equipos pueden tener tiempos ociosos o de espera, lo cual significa un bajo aprovechamiento de la unidad. Para igualar los tiempos de procesamiento, reducir los tiempos de espera ociosos e incrementar el aprovechamiento de los equipos se pueden agregar unidades en paralelo fuera de fase. Cuando la duplicación es fuera de fase, como la palabra lo dice, los equipos están desfasados en tiempo de funcionamiento (no arrancan y paran juntos). El lote de material de la etapa anterior es alimentado sucesivamente a las diferentes unidades en paralelo ***(Voudouris y Grossmann, 1996)***.

Si una etapa es tiempo limitante, el hecho de agregar unidades en paralelo fuera de fase afectará el tiempo del ciclo limitante y reducirá el tamaño de los equipos antes y después de esta etapa, debido a un mejor aprovechamiento del tiempo.

Las unidades en paralelo pueden operar fuera de fase o en fase; cuando opera fuera de fase generalmente el tiempo de procesamiento de las etapas de la planta disminuye. Las unidades en paralelo fuera de fase reducen a la mitad el tiempo de la etapa, pero la reducción total del tiempo limitante dependerá además de las otras etapas ***(Corsano, 2005)***.

1.5.2. Modo de operación de las unidades en paralelo en fase.

Las unidades en paralelo operando en fase son agregadas para eliminar cuellos de botella de capacidad. El lote previo es dividido y asignado a todas las unidades en paralelo en fase de la etapa. Cada unidad procesa el material durante un período de tiempo igual para todas las unidades y cuando esto se completa los lotes de las unidades en paralelo se fusionan para ser transferidas a la etapa siguiente. Esto no afecta el tiempo del ciclo limitante.

El agregado de la unidad en paralelo en fase solo es ventajoso si el tamaño de la unidad está acotado ***(Corsano, 2005)***.

1.6. Reglas de transferencia entre tareas

Uno de los pasos más delicados dentro de un proceso discontinuo se produce en el momento en que, después de haber finalizado una determinada etapa *j*, el producto intermedio resultante debe trasladarse a otro equipo para la realización de la etapa *j + 1*. La estabilidad de dicho producto intermedio y la disponibilidad de los equipos adecuados en el momento oportuno imponen una serie de restricciones que se deben cumplir. Según lo explica ***(Voudouris y Grossmann, 1992)*** estas restricciones quedan generalmente enmarcadas dentro de alguna de las cinco clases de reglas de interés especial que gobiernan la transferencia de los productos de los equipos en la etapa *j* a los equipos en la etapa *j+1* y una combinación entre ellas que puede considerarse como una sexta regla.

1.6.1. Tiempo de Espera Nulo

En la regla de transferencia denominada tiempo de espera nulo, ZW (*Zero Wait*), según ***(Biegler et al., 1997)*** es la regla más estricta, no es admisible ninguna espera entre el final de esta etapa y el inicio de la siguiente. Esta situación se suele dar cuando se trata de un producto inestable ***(Corsano et al., 2007b)***; y también es recomendable cuando se trata de procesos que involucren organismos vivos o productos que tiendan a reaccionar o descomponerse en el tiempo, como por ejemplo los sustratos azucarados, los productos de la industria farmacéutica, etc, como lo abordó Corsano en ***(Corsano et al., 2004)***, ***(Corsano, 2005)***, ***(Corsano et al., 2006c)***.

Cuando se opera con unidades en paralelo fuera de fase bajo esta política de cero espera, el tiempo del ciclo toma la siguiente expresión:

$$TC = \max_{j=1..M} \left\{ \tau_{i\,j} \Big/ NP_j \right\} \tag{1.5}$$

Donde $\tau_{i\,j}$ es el tiempo de procesamiento del producto i en la etapa *j*, NP_j, $j = 1..M$ etapas, es el número de unidades duplicadas fuera de fase ***(Biegler et al., 1997)***.

1.6.2. Tiempo de Espera Limitado

En la regla tiempo de espera limitado, FW *(Finite Wait*), como lo indica su nombre, no puede transcurrir más de un cierto tiempo entre el final de la etapa y el inicio de la siguiente ***(Hegyhati et al., 2011)***.

1.6.3. Sin Almacenamiento Intermedio

La regla sin almacenamiento intermedio, NIS (*No Intermediate Storage*), consiste en que si el siguiente equipo no está disponible es admisible la espera, pero no existen equipos adecuados para realizar la operación, por lo que, en todo caso, se deberá utilizar el equipo donde se ha realizado la operación, que continuará ocupado mientras no se traslade el material a otro equipo para la siguiente tarea. La probabilidad de retención del material en proceso introduce flexibilidad temporal ***(Espuña, 1994)***.

1.6.4. Almacenamiento Intermedio Ilimitado

En el almacenamiento intermedio ilimitado, UIS (*Unlimited Intermediate Storage*), si el siguiente equipo no está disponible, es admisible la espera y existe una capacidad de almacenaje ilimitada, con lo que el equipo que ha realizado la última tarea quedará disponible inmediatamente después de acabado el proceso, salvo que sea necesaria una limpieza, según ***(Biegler et al., 1997)***, es el otro extremo al compararlo con cero espera. Cuando se emplea esta regla el tiempo del ciclo puede ser calculado como:

$$TC = \max_{j=1..M} \left\{ \sum_{i=1}^{N} n_i \tau_{ij} \right\} \tag{1.6}$$

Donde τ_{ij} es el tiempo de procesamiento del producto *i* para la etapa *j*, n_i es el número de lotes para el producto *i*. *M* y *N* son el número de etapas y productos respectivamente.

1.6.5. Almacenamiento Intermedio Limitado

En el almacenamiento intermedio limitado, FIS (*Finite Intermediate Storage*), al igual que en el caso anterior, es admisible la espera, pero la capacidad de almacenaje es limitada (en cantidad o en número de productos que se pueden almacenar simultáneamente), por lo que en ocasiones, si el siguiente equipo no está disponible y el sistema de almacenaje está ocupado, no será posible liberar inmediatamente el equipo que acaba de realizar una tarea ***(Modi y***

Karimi, 1989). Cuando la cantidad límite de almacenaje es suficientemente grande, la situación es equivalente a la de UIS.

En la práctica, cada etapa de proceso estará sujeta a diferentes reglas de transferencia. En tal caso, se dice que la red de proceso opera bajo condiciones de Almacenamiento Intermedio Mixto (MIS, *Mixed Intermediate Storage*).

1.7. Línea de producción y sus elementos. Cálculos básicos.

El proceso de producción para obtener un producto determinado requiere una información precisa que defina la secuencia de tareas que deben ser realizadas, lo cual es comúnmente conocido como tecnología o receta del proceso. Las recetas son la forma de representación no gráfica más utilizada para la representación de procesos discontinuos, de acuerdo con ***(Seider et al., 2003)*** y más recientemente confirmado por ***(Sabadí, 2010)***.

La forma no gráfica tiene la ventaja de que puede describir cada etapa del proceso, a nivel de tareas y operaciones. En dicha receta pueden ser incluidas todas las características asociadas con los consumos de materiales y energía y otros recursos (equipos, mano de obra, vapor, electricidad, etc) además del tiempo de duración de cada operación tal como lo refieren ***(Halim y Srinivasan, 2010)*** y ***(Majozi, 2010)***.

A la secuencia de de elementos de equipos ininterrumpida por desacoplamiento de un almacenamiento intermedio que se le asignará un subconjunto de tareas de la tecnología para fabricar cierto producto se le denomina tren. Cualquier subconjunto de equipos discontinuo o semicontinuo en un tren se le denomina subtren.

El balance de materiales de los trenes desacoplados por el almacenamiento intermedio requiere la siguiente relación entre tiempos de ciclo y tamaño de carga de trenes anterior (B_1, T_1) y posterior (B_2, T_2)

$$\frac{B_1}{T_1} = \frac{B_2}{T_2} \qquad (1.7)$$

De esta forma se logra el desacoplamiento de los dos subprocesos ya que no existe ni acumulación, ni agotamiento en la unidad de almacenamiento intermedio.

El "tiempo de proceso" (TTP) tal como se abordó previamente, es el tiempo necesario para llevar a cabo una tarea. A menudo puede calcularse como la suma de un término constante y

de otro variable, este último dependiente de la cantidad de material manipulado (proporcional al tamaño de carga) y la unidad utilizada.

$$TTP = Po + C(B)^d \qquad (1.8)\text{don}$$

de *Po* es el término constante, independiente del tamaño de carga *B*, y *d* es un exponente apropiado, dependiente de la unidad de equipo específica, como reportaron ***(Acevedo y González, 1999)*** y que se puede apreciar en la Tabla 1.3.

Tabla 1.3. Valores de la constante exponencial en el cálculo del tiempo de proceso.

Equipos	***Modo de Operación***	***Exponente d***
Filtro	Discontinuo (*)	2
Secador	Discontinuo	1
Calent/enfriador	Discontinuo	0,5-0,66
Reactor	Discontinuo	1
Filtro	Continuo	-2
Intercambiador de Calor	Continuo	-1

(*) Operando a presión constante

Cuando se hallan presentes unidades semicontinuas, el tiempo de proceso *(q)* es linealmente dependiente del tamaño de carga *B*.

$$q = \frac{BD}{R} \qquad (1.9)$$

Donde: *D* es el factor de utilización de la unidad semicontinua, y *R* es su velocidad de proceso. El tiempo de proceso puede ser también función de variables de estado como la conversión en caso de reacción.

$$Tiempo\ \ \text{Pr}oceso = f(conversión) \qquad (1.10)$$

El cálculo del tiempo entre cargas sucesivas de un mismo producto (tiempo de ciclo) debe tener en cuenta el tiempo de proceso (P) para llevar a cabo cada tarea y los tiempos de vaciado y llenado de la unidad asignada, la naturaleza continua o discontinua de dicha unidad, juntamente con otros factores estructurales antes comentados, como operación en fase o fuera de fase de las unidades en paralelo, las combinaciones de tareas no consecutivas, modo de operación con solapamiento o sin él.

Otros aspectos de suma importancia en la línea de producción son la determinación del número de lotes necesarios para producir un determinado producto, para lo cual ***(Biegler et al., 1997)*** propusieron la siguiente expresión:

$$\sum_i NB_i TC_i \leq HT \tag{1.11}$$

Donde *HT* es el horizonte de tiempo que va a operar la planta y *TC* es el tiempo de ciclo.
El tamaño del lote (B_i) para el producto *i*, puede ser calculado como:

$$B_i = \frac{Demanda}{NB} \tag{1.12}$$

Donde la *demanda* es la cantidad del producto *i* que se procesará en el tiempo que va a operar la planta y *NB* es el número de lotes.
Para calcular el volumen de los equipos *(Vj)* en cada etapa, conociendo el factor de tamaño de cada una de ellas (SF_{ij}) se emplea la ecuación 1.4.

1.8. Generalidades de la síntesis y dimensionamiento.

El diseño de plantas discontinuas puede considerarse a tres niveles:

- Diagrama de Flujo del proceso global: está sujeto a las especificaciones de las recetas o tecnologías de cada producto y debe contemplar la posibilidad de interacción entre diversas líneas de fabricación, teniendo en cuenta la existencia de equipos en paralelo en fase o fuera de fase y la presencia de almacenamiento intermedio, de forma que la optimización de todos estos elementos conduzca al mejor diseño final posible.
- Diseño preliminar de los equipos de proceso: está sujeto a todas las especificaciones del nivel anterior, y es el que brinda el diseño final que tendrán los equipos antes de proceder al diseño detallado.
- Diseño mecánico detallado de grupos específicos: debe conducir eventualmente a equipos estándar, disponibles en el mercado ***(Acevedo y González, 1999)***.

Se puede resumir de la bibliografía que a la hora de proceder a la síntesis y dimensionamiento de un proceso, se necesita contar con las siguientes informaciones previas:

1. Una lista de productos, cantidades a producir y el tiempo de fabricación disponible.

2. Las tecnologías o recetas individuales para cada producto.
3. El balance de masa para cada tarea del proceso de fabricación y caracterización del flujo de materiales.
4. El equipo disponible para realizar cada tarea que debería incluir: la relación costo/tamaño y el tiempo de proceso para cada tarea respecto a cada carga.
5. Los factores tamaño para cada tarea.
6. Una función apropiada para evaluar el rendimiento de la planta en términos de capital invertido y/o costos de operación, a fin de poder determinar:
    a) el número de etapas (equipos) y tareas,
    b) el almacenamiento intermedio necesario,
    c) los equipos en paralelo de cada etapa,
    d) la capacidad de cada equipo.

Por lo antes explicado se puede afirmar que el objetivo del problema de diseño previo es optimizar el tamaño de las unidades de proceso minimizando una función representativa del rendimiento de la planta bajo condiciones de operación específicas.

Algunas hipótesis para el diseño preliminar son las planteadas por ***(Acevedo y González, 1999)*** que deben ser modificadas a medida que se obtenga una nueva información a partir de los resultados de la planificación de la producción:

1. Solamente es consideran campañas de un solo producto.
2. Cada equipo es utilizado una sola vez por carga.
3. La asignación de equipos en paralelo se hace para cada tarea y se permite operación fuera de fase.
4. Solamente se considera el modo de operación con solapamiento.
5. Se supone disponible un rango continuo de tamaños de equipos.
6. Los equipos del mismo tamaño se suponen idénticos.
7. Se asume modo de tiempo de espera nula (ZW).

1.9. Modelación matemática y optimización de procesos discontinuos

La optimización de procesos químicos en general se ha definido como el proceso de seleccionar a partir de un conjunto de alternativas posibles, aquella que mejor satisfaga el o los objetivos propuestos ***(Scenna et al., 1999)***, ***(Mayo, 2005)***.

Las dos etapas fundamentales de la optimización son la formulación del modelo y la resolución y validación de dicho modelo. De acuerdo a la forma matemática del problema los modelos matemáticos de optimización se pueden clasificar en:

- LP (Programación lineal): Función objetivo y restricciones lineales.
- NLP (Programación no lineal): Función objetivo y/o restricciones no lineales.
- MILP (Programación Lineal Entera Mixta)
- MINLP (Programación No Lineal Entera Mixta)

Para la formulación del modelo se deben seguir de forma general los siguientes pasos:

- Identificar las variables de decisión: Las variables de decisión representan las alternativas de decisión del problema. Pertenecen a la propia naturaleza del problema y no pueden ser establecidas arbitrariamente.
- Identificar y/o fijar las restricciones: Estas definen el conjunto de valores que pueden tomar las variables de decisión y puede haber algunas fijadas arbitrariamente por el diseñador.
- Definición de los objetivos: Los objetivos no pertenecen a la naturaleza del problema sino que son fijados por el diseñador. Puede ser un único o varios objetivos a ser considerados simultáneamente.
- Análisis de la información disponible: La información acerca de los parámetros del proceso permitirá definir el criterio de decisión a adoptar. Si se conoce con certeza el valor de los parámetros, el criterio seleccionado será el de maximizar o minimizar el objetivo propuesto. Usualmente en estos casos con algún criterio es posible definir para cada parámetro sujeto a incertidumbre un rango de valores posibles ***(Smith, 2005)***.

1.10. Distintos enfoques de problema de síntesis, diseño y operación de procesos discontinuos.

Desde principios de la década de los años 70 varios autores ***(Grossmann y Sargent, 1979b, Grossmann y Sargent, 1979a)***, ***(Knopf et al., 1982)***, han trabajado y aportado nuevos algoritmos y formulaciones de programación matemática en diversas direcciones, cada uno dirigido a distintas posibilidades estructurales de tal manera que casi todas las estructuras alternativas relevantes al problema de diseño y operación de procesos discontinuos pueden ser

consideradas. Sin embargo este progreso se había presentado en trabajos individuales y no como reformulaciones completas en el sentido de abarcar todas las posibilidades, es decir, no se había reportado un modelo que pudiera automáticamente considerar y seleccionar todas las posibles estructuras simultáneamente. El primer modelo conocido que simultáneamente considera y selecciona todas las posibles estructuras es el reportado por ***(Corsano, 2005)***, el cual describe el comportamiento de las etapas mediante una serie de ecuaciones diferenciales y algebraicas. Este modelo incluye además restricciones relacionadas con el número de equipos en cada etapa, las cantidades de materiales en las conexiones entre etapas y los costos de operación correspondientes a los materiales involucrados. Todo esto le permitió obtener de forma simultánea el número óptimo de unidades a emplear, la política óptima de funcionamiento, así como el tamaño de las unidades mediante la formulación de una secuencia de problemas de programación no lineal (NLP).

Existe una amplia literatura y trabajos previos sobre síntesis y diseño de etapas discontinuas descrita por factores de tiempo y tamaños fijos: ***(Knopf et al., 1982)***, ***(Yeh y Reklaitis, 1987)***, ***(Ravemark y Rippin, 1998)*** y ***(Montagna et al., 2000)***, entre otros. El primer trabajo aborda el problema con procedimientos de resolución algorítmica mientras que los últimos usan una formulación no lineal mezclada con enteros (MINLP). Este enfoque permite optimizar las variables de decisión de la planta: tamaños de las unidades discontinuas y tiempos de las unidades semicontinuas tanto como la estructura de la planta, es decir, número de unidades en paralelo y la provisión de tanques de almacenamiento entre etapas.

Un primer nivel de descripción de la representación de las unidades dependientes de estas variables de proceso consiste en el uso de modelos algebraicos, lo cual fue propuesto en primer lugar por ***(Salomone y Iribarren, 1992)*** y aplicado posteriormente a un problema de planta discontinua multiproducto en ***(Pinto et al., 2001)***. Este enfoque permite optimizar simultáneamente las variables del proceso y las variables de decisión de la planta.

Los modelos de representación del proceso son ecuaciones algebraicas adicionales, las cuales describen factores de tiempo y tamaño como función de las variables de proceso, de forma tal que la formulación global del problema sigue siendo un MINLP.

Una descripción más detallada de la representación de las etapas discontinuas requiere modelarlas con ecuaciones diferenciales. ***(Barrera y Evans, 1989)*** primero y después ***(Salomone et al., 1994)*** propusieron que esta optimización simultánea podía lograrse

integrando el modelo de la planta por lotes con módulos de simulaciones dinámicas para las unidades discontinuas. Este enfoque tiene éxito en el desarrollo de la optimización, pero implica un gran esfuerzo computacional. El problema global tiene bloques de simulación dinámica interactuando con él, por lo que requiere procedimientos de soluciones algorítmicas. Aspecto importante a señalar es que el enfoque presentado por ***(Salomone et al., 1994)*** propone un algoritmo cuya secuencia de resolución supera los problemas de no factibilidad reportados por ***(Barrera y Evans, 1989)***.

Una forma de incorporar los modelos dinámicos de las unidades sin perder la naturaleza MINLP del problema global es discretizar las ecuaciones diferenciales para convertirlas en restricciones algebraicas del programa. Este fue el enfoque empleado por ***(Bhatia y Biegler, 1996)***, para ejemplos de procesos simples y que ***(Corsano, 2005)*** emplea en el problema de síntesis de redes complejas de fermentación alcohólica y le permite obtener simultáneamente el número óptimo de equipos, el modo de operación y los tamaños de los mismos; la misma autora logra que las variables de diseño de las etapas discontinua como factores de tamaño, tiempos de procesamientos y costos operativos, sean calculados como función de las variables de proceso, lo cual también fue abordado por ***(Fumero et al., 2012)***. ***(Corsano, 2005)***, resuelve el problema de síntesis simultáneamente teniendo en cuenta ecuaciones del modelo de los fermentadores y sus interconexiones como un problema de programación no lineal (NLP), aspecto que resulta novedoso en su trabajo ya que se obtiene un diseño óptimo basado en un modelo completo de redes de fermentadores.

En referencia a la modelación para obtener la síntesis, el diseño y la operación óptima de una planta multiproducto / multipropósito, se puede citar el trabajo de ***(Birewar y Grossmann, 1990)***, en el cual se plantean formulaciones MINLP con el objetivo de minimizar el tiempo del ciclo de una planta discontinua multiproducto considerando políticas de almacenamiento intermedio ilimitado (UIS) y tiempo de espera nulo (ZW) en campañas mixtas. Estos modelos suponen que todos los productos siguen la misma ruta de producción sin saltear equipos e incorporan restricciones de secuenciamiento de tareas en el modelo global.

En ***(Corsano et al., 2004)*** puede apreciarse un modelo que obtiene simultáneamente la síntesis, diseño y operación óptima de una planta multipropósito secuencial con campañas mixtas, donde las restricciones de secuenciamiento de tareas son tenidas en cuenta en el

modelo global. Las consideraciones estructurales de la planta como son el número de unidades de una etapa, son resueltas simultáneamente en el modelo formulado como un problema NLP.
Si bien es cierto que en estos análisis el uso de factores de tiempo y tamaño constante requiere fijar las variables de decisión de las unidades de proceso, no se ha reportado un estudio que combine en el mismo modelo global de optimización, el empleo de los factores de tiempo con los modelos fenomenológicos propios de las etapas involucradas para el diseño. Esto requiere de una serie de pasos organizados que no ha sido reportado visto como un procedimiento a seguir para ello.

1.10.1. Representación de las aproximaciones matemáticas (MILP y MINLP).

Para las técnicas de modelación matemática un punto crucial es la definición de las variables binarias que determinan principalmente la eficiencia, el tamaño y la aplicabilidad del modelo propuesto. Existen varias formulaciones que se emplean para el estudio y representación de los procesos discontinuos en las aproximaciones matemáticas de MILP y MINLP como lo afirma ***(Kopanos y Puigjaner, 2010)***. Estas representaciones del problema pueden emplear los conceptos de Red de Estados y Tareas (STN) ***(Kondili et al., 1993)***, Red de Recursos y Tareas (RTN) como lo ha referido ***(Pantelides, 1993)*** o la Red de Estado Secuencia (SSN) introducida por ***(Majozi y Zhu, 2001)*** y abordada además por ***(Méndez et al., 2006)***.
El primer modelo basado en STN representa el problema asumiendo que en el procesamiento de la tarea se producen y se consumen los materiales, a los recursos industriales se les da un tratamiento especial aparte del equipo.
El STN es un gráfico dirigido que consiste en tres elementos importantes:

- nodos estados: representan la alimentación, productos intermedios y finales;
- nodos de tarea: representan las operaciones del proceso que transforman el material de uno o más estados de entrada en uno o más estados de salida y;
- arcos: unen estados y tareas que indican el flujo de materiales.

Los nodos de estados están representados por círculos y las tareas son denotadas por rectángulos ***(Hegyháti y Friedler, 2010)***.
En contraste la formulación RTN emplea un tratamiento y representación uniforme para todos los recursos disponibles a través de la idea de que las tareas de procesamiento y almacenamiento consumen y descargan recursos en los tiempos de inicio y fin

respectivamente. En este caso particular los círculos no solo representan los estados, también otros círculos requeridos en el proceso discontinuo tales como unidades de procesamiento y almacenamiento. Posteriormente se introdujo la Red de Estado Secuencia (SSN) para los procesos multipropósitos, donde la red es un gráfico dirigido, cuyos vértices son los llamados estados efectivos del proceso ***(Rodríguez et al., 1996)***, ***(Méndez et al., 2006)***. La figura 1.5 muestra el diagrama de flujo y STN, RTN, SSN del mismo proceso.

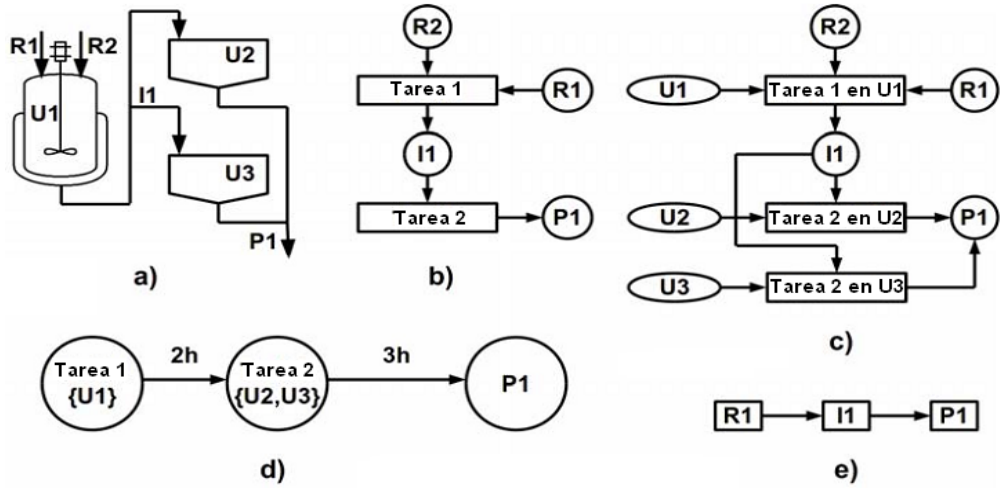


Figura 1.5. Representación del proceso: a) Diagrama de Flujo b) STN c) RTN d) gráfico e) SSN.

La formulación de red de estado y secuencia (SSN) aplicando MINLP es la forma más completa para la representación del proceso de obtención de bioetanol empleando hidrolizado de bagazo, pues permite combinar los conceptos de factor de tamaño de etapas *(enteros)* con la modelación matemática de las mismas y/u otras *(NLP).*

1.10.2. Algoritmos de resolución en la síntesis y diseño de procesos discontinuos.

De forma general los métodos más importantes para la solución de problemas de MINLP son:

- Ramificación y Acotamiento *(Branch and Bound - B&B)* ***(Gupta y Ravindran, 1985)*** y ***(Borchers y Mitchell, 1994)***.
- Aproximación Exterior con Relajación de Igualdades *(Outer Aproximation/Equality Relaxation – OA/ER)* ***(Duran y Grossmann, 1986)***; ***(Viswanathan y Grossmann, 1990)***.
- Descomposición Generalizada de Benders *(Generalized Benders Decomposition - GBD)* ***(Benders, 1962)***, ***(Geofrion, 1972)***

Los métodos que resuelven modelos MINLP se basan en la resolución de subproblemas para obtener cotas del problema original. El método de ramificación y acotamiento consiste en resolver una serie de problemas relajados en las variables binarias de cada nodo de un árbol que se genera al realizar el proceso de ramificación. Los métodos GBD y OA/ER son métodos iterativos que resuelven una secuencia de subproblemas de programación no lineal donde las variables discretas están fijas y problemas maestros programación lineal mezclada con enteros, que predicen una cota inferior (en caso que el problema sea convexo) y un nuevo valor para las variables binarias. Estos métodos se diferencian en la definición del problema maestro MILP.

OA/ER emplea linealizaciones acumuladas para las funciones mientras que el método GBD emplea acumulación de funciones lagrangianas paramétricas en las variables discretas. Todos estos métodos garantizan optimalidad global solo en caso que los problemas sean convexos.

Para la solución de problemas NLP pueden emplearse los siguientes métodos:

- Gradiente reducido
- Algoritmo de aproximación cuadrática sucesiva

Estos métodos garantizan una solución óptima global cuando el problema es convexo (función objetivo y restricciones convexas). Cuando el problema NLP es no convexo, la solución óptima global no se puede garantizar, en cuyo caso se deben emplear algoritmos de optimización global. Por su parte ***(Floudas, 2000)***, desarrolla algoritmos para métodos y aplicaciones de optimización y ***(Grossmann, 1996)*** para aplicaciones de optimización global en ingeniería química.

Por su parte Corsano en ***(Corsano, 2005)*** y ***(Corsano et al., 2006a)*** presentan modelos con no linealidades y no convexidades fuertes, en el sentido de que ciertas restricciones no pueden ser linealizadas y/o convexificadas en forma satisfactoria. Los algoritmos disponibles de optimización global no son aplicables a este tipo de modelos.

Para evitar las dificultades que surgen al resolver los problemas MINLP, se desarrolla una metodología de resolución que contempla en forma esquemática todas las posibles configuraciones de una planta discontinua en un mismo modelo y detecta a partir de la resolución de un problema relajado o formuladas de acuerdo al conocimiento del diseñador, al cual se le denomina “superestructura”. Esto le permitió resolver simultáneamente un problema de síntesis, diseño y operación óptima mediante un modelo NLP, aún cuando se deben tomar

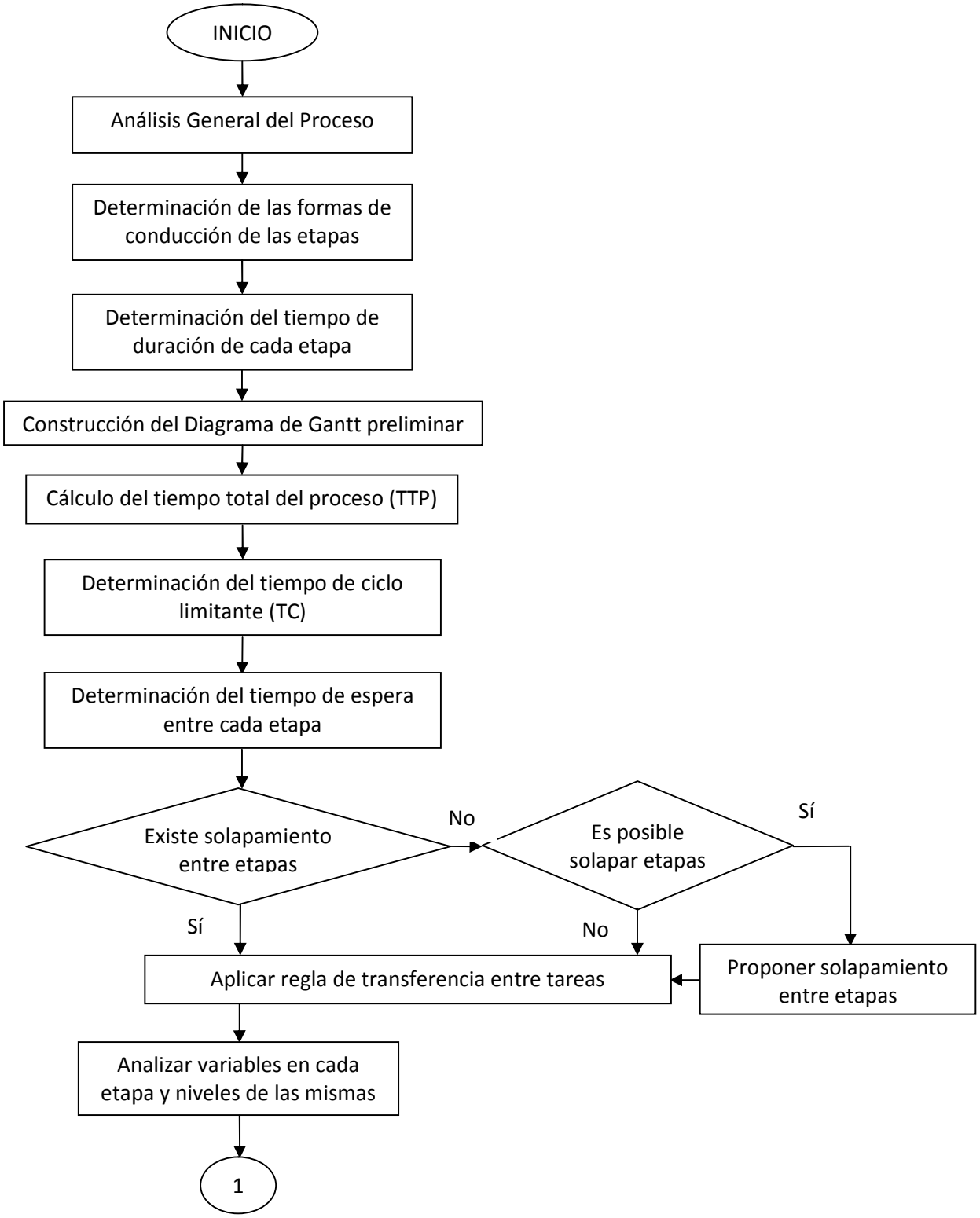
decisiones discretas: número de equipos a utilizar y modo de operación ***(Corsano et al., 2006c)***.

Como se pudo apreciar a lo largo del presente capítulo, para desarrollar un modelo global para la síntesis y diseño óptimo de procesos discontinuos se deben tener en cuenta varios aspectos típicos de este tipo de proceso; partiendo de un análisis general del proceso, la determinación de los tiempos que están presentes en el mismo, el análisis de la distribución de las etapas para reducir los tiempos, así como la modelación de las etapas con las restricciones necesarias para la solución del mismo. Algunos autores como ***(Méndez et al., 2006)*** han presentado de alguna manera elementos que organizan algunos contenidos en general, sobre todo relacionado con la optimización, pero lo presentan como elementos aislados, no combinan todos los aspectos relacionados con las particularidades del proceso con la optimización.

1.11. Procedimiento para la síntesis y diseño óptimo de plantas discontinuas.

A partir de los aspectos tratados en el análisis de la bibliografía se organizaron todos los elementos elaborando un procedimiento en forma de diagrama heurístico (figura 1.6).

Primeramente se hace un *análisis general del proceso*, para lo cual se debe tener en cuenta la topología del mismo, o sea si se lleva a cabo en etapas simples o en múltiples etapas ***(Yu y Ming, 2009)***; ***(Acevedo y González, 1999)***. Como parte de este análisis del proceso se deben establecer los mecanismos de asignación de los equipos a las tareas, fijo y flexible que fueron abordados en el epígrafe 1.4. En este punto se realiza la descripción de la tecnología o receta del proceso que permite a su vez realizar la elaboración de los diagramas de bloques y de flujo del mismo.


INICIO
Análisis General del Proceso
Determinación de las formas de conducción de las etapas
Determinación del tiempo de duración de cada etapa
Construcción del Diagrama de Gantt preliminar
Cálculo del tiempo total del proceso (TTP)
Determinación del tiempo de ciclo limitante (TC)
Determinación del tiempo de espera entre cada etapa
Existe solapamiento entre etapas
No
Es posible solapar etapas
Sí
Sí
No
Aplicar regla de transferencia entre tareas
Proponer solapamiento entre etapas
Analizar variables en cada etapa y niveles de las mismas
1

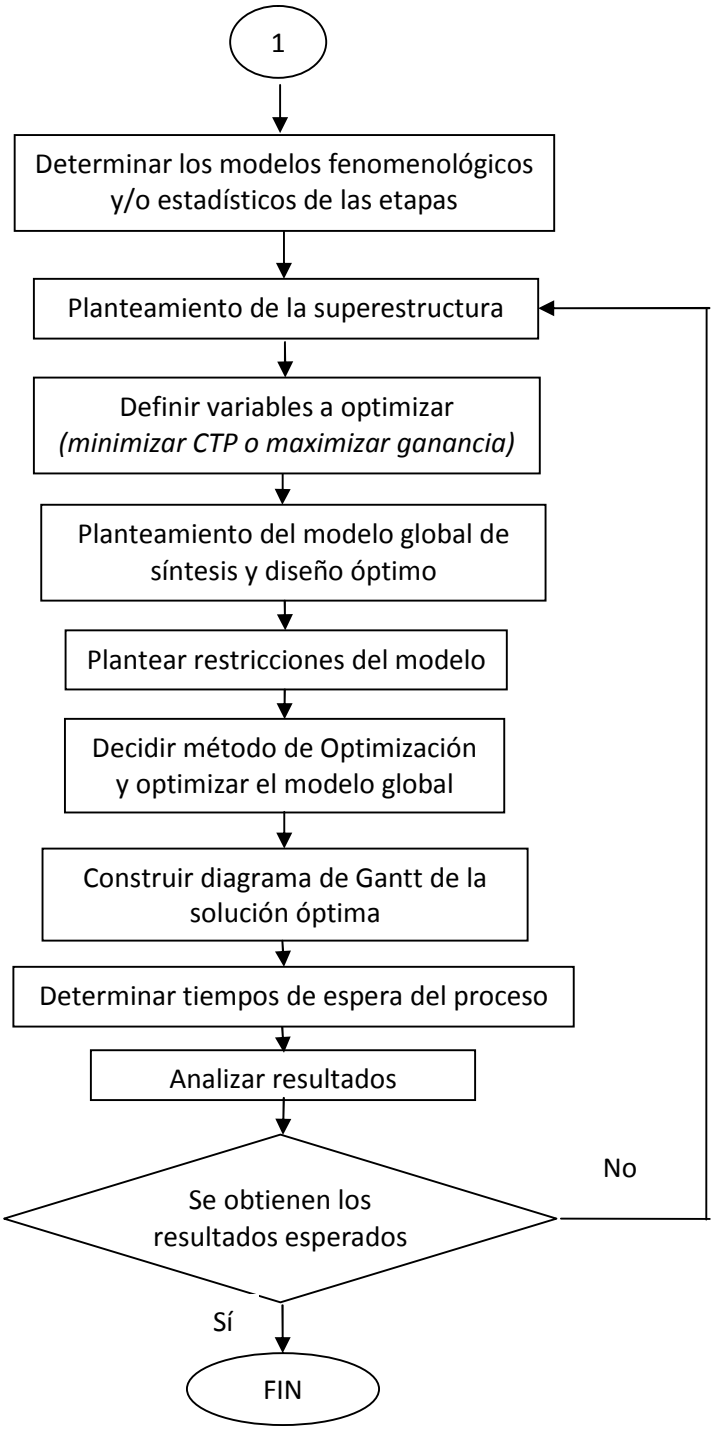


Figura 1.6. Procedimiento para el análisis, síntesis y diseño óptimo de procesos discontinuos.

Estas categorías caracterizan la flexibilidad de la planta desde diferentes puntos de vista y, a su vez, dan una idea de la complejidad del análisis necesario para resolver los problemas que

presenta cada planta concreta *(diseño, planificación, control, etc.)*, ya que esta complejidad, en general, crece con el grado de flexibilidad exigido a la planta ***(Barrer y Rawtani, 2005)***. Por ejemplo, el grado de desarrollo en las herramientas utilizadas para realizar el diseño de una planta futura está en relación directa con la flexibilidad obtenida en el diseño final. En muchas ocasiones el funcionamiento de la planta debe ser descrito a través de situaciones intermedias, que permitan contemplar adecuadamente la complejidad real del proceso utilizando herramientas sencillas.

Una vez que se ha analizado el proceso y definido el tipo de planta atendiendo a la estructura de la producción (multiproducto o multipropósito) se debe analizar la *forma en que se conduce cada una de las etapas*, si es de forma continua o discontinua. *Analizar el tiempo que dura cada etapa* para con ello construir el diagrama de Gantt preliminar ***(Smith, 2005)***; a partir del cual se pueden calcular aspectos fundamentales característicos de procesos discontinuos como el *tiempo total del proceso (TTP), tiempo del ciclo (TC)*, así como los *tiempos de espera entre cada etapa*.

Posteriormente se analiza *si existe solapamiento entre las etapas del proceso* como una de las estrategias para reducir el TC. La mayor utilización de los equipos es uno de los objetivos del diseño de los procesos discontinuos, esto se puede lograr mediante el solapamiento de los lotes. Si no existe solapamiento entre etapas se analiza *si es posible solaparlas*, si es posible *se propone el mismo* y luego *se aplica la regla de transferencia entre tareas* y si no es posible solapar se pasa directo a la regla de transferencia entre tareas, lo cual fue tratado en el epígrafe 1.6.

A continuación se *analizan las variables involucradas en cada etapa* del proceso y los niveles de las mismas para luego determinar los *modelos fenomenológicos* de las etapas con las principales ecuaciones de diseño y también pueden ser estadísticos según el caso tratado.

Posteriormente se *plantea la superestructura* abordada en el epígrafe 10.10.2. Después se definen cuáles son las *variables que se desean optimizar* a través de una función objetivo de minimización o maximización; dicha función puede ser relacionada con los costos o rentabilidad del proceso.

Con todo ello se *plantea el modelo global para la síntesis y el diseño óptimo*, el cual es el que le da solución a la superestructura planteada y se *formulan las restricciones del modelo*. Para la solución del modelo se *selecciona el método de optimización* a emplear de acuerdo al

epígrafe 1.9 y se *optimiza el modelo planteado.* A continuación se *construye el diagrama de Gantt de la solución óptima* y se *determinan los tiempos de espera del proceso*.

El último paso es el *análisis de los resultados*, si se obtienen los resultados esperados se termina el procedimiento y si no se obtienen los resultados esperados se debe ir nuevamente al paso de planteamiento de la superestructura, modificarla y seguir sucesivamente.

Estos parámetros deben ser comparados con datos reportados en la literatura, así como con los procesos convencionales, para comprobar si aportan mejoras al proceso o no. En el caso que se aplique a un proceso que sea nuevo, los resultados deben compararse con datos de laboratorio *(para las propiedades físicas, químicas, etc),* con el diseño preliminar o con procesos con operaciones similares *(para superestructura, configuración, tamaños de equipos).*

Como resultado de la aplicación del procedimiento planteado, se obtendrá de manera simultánea la síntesis y diseño óptimo de una planta con operaciones discontinuas, al mínimo costo de producción o máxima ganancia.

1.12. Conclusiones Parciales.

1. La tecnología de obtención de bioetanol a partir de residuos lignocelulósicos posee características tales como los volúmenes de los equipos, la duración de las etapas, así como la espera en los tiempos de operación que comprometen la economía y la organización del proceso.
2. Los dos aspectos básicos en el tratamiento de sistemas discontinuos son: el problema de diseño para garantizar los requisitos necesarios en el proceso y el de la planificación y secuenciación de tareas que garantiza la organización del proceso con la mejor estructura posible.
3. Los cuatro aspectos fundamentales para obtener los modelos de optimización en plantas discontinuas son: la representación del tiempo, los balances de materiales, la representación de los eventos y la función objetivo a obtener.
4. Con el procedimiento propuesto se obtendrá de manera simultánea la síntesis y diseño óptimo de una planta con operaciones discontinuas, al mínimo costo de producción.

CAPÍTULO 2. APLICACIÓN DEL PROCEDIMIENTO A LA TECNOLOGÍA DE BIOETANOL EMPLEANDO HIDROLIZADO DE BAGAZO

CAPÍTULO 2. APLICACIÓN DEL PROCEDIMIENTO A LA TECNOLOGÍA DE BIOETANOL EMPLEANDO HIDROLIZADO DE BAGAZO.

2.1. Aplicación del procedimiento al proceso de obtención de etanol empleando hidrolizado de bagazo.

En el presente capítulo se aplicará el procedimiento propuesto a la tecnología de obtención de etanol empleando hidrolizado de bagazo, haciendo hincapié en los factores fundamentales de dicha tecnología. Este procedimiento inicialmente fue reportado por la autora en ***(Albernas et al., 2011b)***, perfeccionado en ***(Albernas et al., 2012e)*** y empleado por ***(Chirino, 2012)***.

2.1.1 Descripción de la tecnología del proceso de obtención de etanol empleando hidrolizado de bagazo.

El proceso consiste en cuatro etapas fundamentales como lo abordan ***(Albernas et al., 2011b, Albernas et al., 2011d)***: pretratamiento, hidrólisis enzimática, fermentación y destilación. La materia prima empleada es el bagazo obtenido de una fábrica de azúcar, del cual una parte considerable es utilizada como combustible en la caldera y la sobrante puede tener varios usos entre los que se encuentra la producción de bioetanol. Este bagazo se almacena con aproximadamente 60 % de humedad.

El proceso consta de dos etapas de hidrólisis o pretratamiento del bagazo para lograr incrementar el balance global de los procesos de conversión posteriores. El objetivo del pretratamiento es romper la estructura de la fibra de lignocelulosa para facilitar el ataque enzimático. Durante el pretratamiento se produce: el fraccionamiento de la biomasa en sus componentes principales (celulosa, hemicelulosa y lignina), la reducción de la cristalinidad de la celulosa y el aumento del área superficial accesible ***(Mesa, 2010, Morales, 2012)***.

En el pretratamiento ácido se obtiene un líquido rico en xilosa, lo cual reporta dos ventajas fundamentales, la eliminación de un residual y la producción de un producto con un valor agregado que mejora la economía del proceso ***(Aguilar et al., 2002, Albernas et al., 2009, Albernas et al., 2012a)***. Para ello la biomasa se somete a la acción de una solución de ácido sulfúrico al 1,25% en base a la fibra seca, en presencia de vapor a 175 °C y 9 atm con una relación sólido líquido de 1:4 Kg/L, el tiempo de residencia de esta etapa es de 40 minutos, según ***(Mesa, 2010)***. En esta etapa, se requieren altas temperaturas para lograr rendimientos

aceptables en glucosa, lo que provoca a su vez una mayor descomposición de los azúcares procedentes de la hemicelulosa, generando compuestos como el furfural, aspecto que fue ampliamente abordado por ***(Lenihan et al., 2010, Morales, 2012)***.

Posterior a la etapa de lavado, se obtiene además, una corriente sólida con gran contenido en glucosa en forma de celulosa y lista para pasar a la segunda etapa de pretratamiento que también cuenta con la acción del vapor, en la que el sólido se trata con una solución de hidróxido de sodio al 3% en base a fibra seca y etanol al 30 % v/v, en esta etapa se trabaja a una temperatura de 185°C, la relación sólido- líquido es de 1:7 Kg/L, el tiempo de residencia es de 60 minutos y solo se pierde un 1% del etanol respecto a fibra seca pues se incluye un sistema de recuperación del mismo por condensación ***(Albernas et al., 2012a)***.

Posteriormente se realiza una filtración, en la que se obtiene una segunda masa sólida con una cantidad pequeña de lignina y una corriente líquida con un gran contenido de ésta. El objetivo del pretratamiento es hacer al material lignocelulósico más susceptible para la posterior etapa.

Seguidamente se somete esta biomasa a la etapa de hidrólisis enzimática, mediante la acción de las enzimas celulasas por un término de 24-48 h. Esta fase se lleva a cabo a 45 °C, empleando 30 FPU/g de enzimas celulolíticas; ***(Mesa, 2010)*** y la xilanasa empleada es 10 FPU/g de celulasas, se trabaja a un pH de 4,8 y una velocidad de agitación de 150 rpm.

La solución de glucosa obtenida experimentalmente por ***(Mesa, 2010)*** en esta etapa es de 72,33 g/L. Luego se filtra para emplear este líquido rico en glucosa como agente disolutor de la miel final que se obtiene como coproducto en la producción de azúcar de caña; esta miel contiene un contenido de azúcares fermentables de 520 g/L, de esta forma se incorpora el hidrolizado de bagazo al proceso tradicional de obtención de etanol como otra corriente azucarada, lo cual reduce el consumo de agua fresca del proceso.

Seguidamente se pasa a la etapa de prefermentación, que tiene como objetivo fundamental el crecimiento de la levadura que posteriormente se empleará en la fermentación alcohólica, lo cual se hace en presencia de nutrientes y aire que faciliten el crecimiento ***(Albernas et al., 2010a)***.

Seguidamente se pasa a la etapa de fermentación, en la misma la concentración de azúcares óptima es de 120 g/L. En esta etapa se añaden la levadura *(Saccharomyces Cerevisiae)*, nutrientes *(urea y fosfatos)* ***(Albernas et al., 2010b)*** y se obtiene etanol con una concentración

de 31,8 g/L, según lo reportado por ***(Mesa, 2010)*** y tiene un tiempo de duración de 12 horas e incluye 2 h para la limpieza y desinfección ***(Albernas et al., 2010a)***.

Como se puede apreciar estas dos etapas de hidrólisis enzimática y fermentación presentan grandes inconvenientes dados sus largos tiempos de duración, esto provoca que el proceso tenga largos tiempos de espera y un mayor tiempo total del proceso si se compara con el proceso tradicional a partir de miel final con la adición o no de jugo de los filtros ***(Albernas et al., 2010c)***.

Hasta el momento se ha explicado la variante de hidrólisis y fermentación separadas (HFS) de acuerdo a los resultados obtenidos por ***(Mesa, 2010)***, pero es válido resaltar debido a la gran ventaja que reporta desde el punto de reducción de tiempos de operación, así como del número de equipos el hecho de que también se puede considerar la variante de la Sacarificación y Fermentación Simultánea (SFS) también abordada por ***(Peñuela et al., 2007)*** y desarrollada a nivel experimental por ***(Mesa, 2010)***, esta variante no será abordada en este trabajo dado que no se encuentra entre los objetivos del mismo.

La batición fermentada por una u otra variante, pasa por cinco columnas de destilación a fin de obtener alcohol extrafino con una calidad de 96,3 ºGL. Esta etapa de destilación no es objeto de estudio en este trabajo debido a que la misma en nuestro país se desarrolla de forma continua.

2.1.2. Diagrama de bloques del proceso.

Basados en la tecnología descrita anteriormente se construye el diagrama de bloques del proceso en función de la variante empleada, donde se aprecian las principales etapas del mismo, el cual fue reportado por la autora en ***(Albernas et al., 2012b)***. También se presenta un diagrama de flujo en el anexo 1, elaborado con la ayuda del software *Aspen Plus 11.1*.

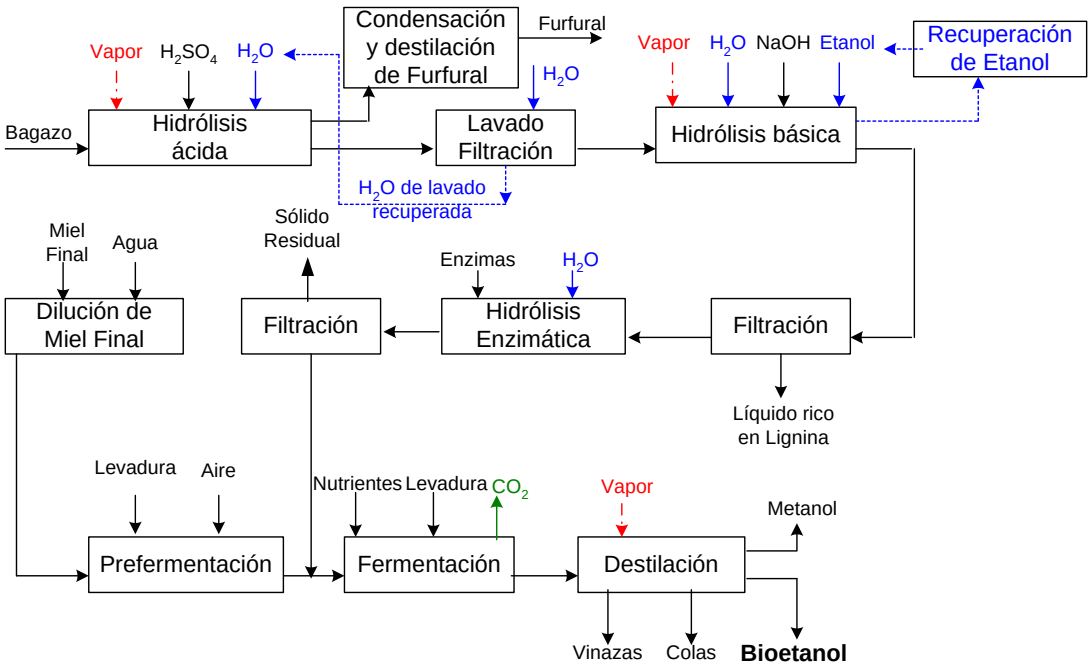


Figura 2.1. Diagrama de bloques del proceso.

2.1.3. Determinación de las formas de conducción de las etapas.

Basados en la tecnología para este proceso queda establecida la forma de conducción de las etapas y la duración de las mismas como se puede apreciar en el anexo 2. Se debe hacer notar que este análisis se hace para el caso de hidrólisis y fermentación separada, lo cual permite además la determinación del tiempo total del proceso.

Tanto la condensación de furfural como la recuperación de etanol, aunque se ha considerado en el compendio de actividades relacionadas en dicho anexo, no afectan el tiempo total del proceso ya que las mismas son condensadores que están acoplados a estos sistemas, pero ocurren de una forma independiente.

Es importante señalar que en la etapa de fermentación a pesar de que su duración en los procesos alcohólicos oscila en más de 20 horas, ***(Mesa, 2010)*** demostró experimentalmente para el caso del bagazo que en las primeras 12 horas primeras de fermentación la levadura *S. Cerevisiae* consume toda la glucosa, por lo que los niveles de etanol formados después de ese tiempo no son apreciables, y ese es el tiempo que se toma para el estudio de la etapa.

Debido a que la etapa de destilación es similar a la de los procesos convencionales de obtención de etanol, el tiempo de duración de esta etapa se tomó a partir de resultados

experimentales realizados por la autora en la destilería de alcohol extrafino ALFICSA S.A, lo que se pueden apreciar detalladamente en ***(Albernas et al., 2010b)*** y ***(Albernas et al., 2012d)***.
Como puede observarse en el anexo 2, el tiempo total del proceso es de 64 h, el cual es muy elevado en comparación con el proceso de obtención de etanol por la vía convencional a partir de miel final, que de acuerdo con lo planteado por ***(Cervantes, 2010)*** y ***(Albernas et al., 2010b)*** oscila alrededor de las 31 h.
Es válido aclarar que este epígrafe no tiene en cuenta aspectos relacionados con la optimización del proceso, sino que la forma de conducción de las etapas y la duración de las mismas han sido vistas como punto de partida para epígrafes posteriores a partir de los análisis de trabajos previos de la autora y otros, analizando datos reportados en estudios anteriores y el proceso tradicional a partir de miel. Con ello se demuestra la larga duración de los procesos.

2.1.4. Construcción del Diagrama de Gantt preliminar del proceso.

Como se explicó previamente el diagrama de Gantt del proceso se construye también a partir de la tecnología o receta del mismo. Para este proceso en particular, ha sido construido sin tener en cuenta solapamiento entre ninguna de las etapas, sino en la forma de etapas en serie, donde el comienzo de la etapa siguiente *(j+1)* está determinada por el fin de la etapa anterior (*j*). Para ello se empleó el Software Profesional *Microsoft Project* y los mismos se pueden apreciar en el anexo 3 ***(Albernas et al., 2011c, Albernas et al., 2011d)***. En él se visualiza de una mejor forma el tiempo total del proceso, TTP, de 2,6 días.

2.1.5. Determinación del tiempo de ciclo Limitante (TC).

Cuando el proceso opera sin solapamiento entre etapas, el tiempo del ciclo limitante es por definición igual al tiempo total del proceso; lo cual para el proceso en cuestión implica que el TC es 2,6 días de operación.
Este tiempo de ciclo es muy elevado, trayendo como consecuencia una pobre reutilización del equipamiento, además de que el proceso se comporte totalmente como discontinuo, debido a la presencia de etapas que por su duración son críticas, como son la hidrólisis enzimática y la fermentación alcohólica.

2.1.6. Determinación del tipo de planta atendiendo a la estructura de la producción.

Según las clasificaciones abordadas y la tecnología del proceso descrita, esta planta obtendrá como producto principal el bioetanol, pero además permite obtener otros coproductos de alto valor agregado como el furfural y/o la lignina lo que permiten afirmar que el proceso en cuestión se comporta como una planta multipropósito secuencial.

2.2. Definición de las reglas de transferencia a emplear

Cuando se trata del dimensionamiento de una planta discontinua, entre las hipótesis que se asumen como punto de partida está la de tomar como modo de transferencia el nulo (ZW), lo cual está en concordancia con lo planteado por varios autores como ***(Acevedo y González, 1999)*** y ***(Corsano, 2005)***. Esta regla es asignada para comenzar, pero en el transcurso de la investigación puede ser sustituida o complementada por cualquiera de las otras reglas abordadas en el epígrafe 1.6 del Capítulo precedente.

Otro aspecto de vital importancia que lleva a optar por ZW como regla de transferencia a emplear, es el proceso en cuestión, o sea el de obtención de etanol a partir del hidrolizado de bagazo y/o mezclado con otros sustratos como la miel final. Este proceso cuenta con dos etapas que presentan elementos vivos, o sea dos etapas microbiológicas, que son la prefermentación y la fermentación alcohólica, para las cuales se debe garantizar la calidad de los materiales involucrados, que por ser de características azucaradas tienden a deteriorarse con el tiempo. También los componentes involucrados en la hidrólisis enzimática pueden descomponerse en el tiempo. Todo ello implica que no debe haber espera en esas etapas por encima del tiempo establecido, pues esto pudiera atentar contra la calidad de estas corrientes y afectar el proceso global.

Otra regla que se emplea en estos casos para lograr reducción de los volúmenes de los equipos es la de almacenamiento intermedio limitado o finito *(FIS)*, esta regla almacena una cantidad limitada de lotes que se establece por el diseñador, de acuerdo a la espera que puedan soportar los materiales involucrados, para este caso es factible emplear este almacenamiento intermedio al concluir la hidrólisis enzimática, antes de pasar a la fermentación.

2.3. Desarrollo de los balances de masa y energía

Teniendo en cuenta todo lo abordado referente a la tecnología de obtención de etanol empleando hidrolizado de bagazo así como los resultados obtenidos a escala de laboratorio, se

plantean los balances de masa y energía para las tres etapas fundamentales, los cuales se pueden apreciar de manera detallada en los anexos 4.1 - 4.3.

2.4. Determinación de los modelos fenomenológicos

A continuación, siguiendo la secuencia del procedimiento propuesto, se determinan los modelos fenomenológicos necesarios para el diseño de las etapas del proceso, para lo cual se realizaron una serie de estudios a escala de laboratorio.

2.4.1. Desarrollo experimental de la hidrólisis ácida

El mecanismo de reacción de la hidrólisis ácida del bagazo es muy complicado, aspecto abordado por ***(Ramírez y Fraga, 2010)***, por lo que se presenta el desarrollo de modelos empíricos más sencillos a partir de datos experimentales, que permitan obtener los parámetros fundamentales para el diseño de esta etapa. Como ya ha sido abordado el pretratamiento con H_2SO_4 diluido tiene como objetivo solubilizar la fracción de hemicelulosa, ya que se ha reportado que mejora la eficacia del proceso organosolv en la etapa siguiente por la eliminación de esa fracción de la estructura lignocelulósica ***(Mesa et al., 2011a)***. Este método es eficiente en la solubilización de los azúcares de hemicelulosas, promoviendo pequeñas descomposiciones de los azúcares. Más del 50 % de este azúcar hemicelulosa es removida de la estructura del bagazo luego del pretratamiento ácido. A continuación se presenta la tabla 2.1 con la composición del bagazo empleado en el estudio.

Tabla 2.1. Principales componentes del bagazo de caña de azúcar empleado en el estudio.

Componente	***%***
Glucosa	44,94 ± 0,23
Xilosa	28,24 ± 0,6
Lignina	18,93 ± 0,19
Extractivos	5,6 ± 0,12
Cenizas	2,29 ± 0,09

El experimento se realiza en un reactor marca BERGHORF de 1,2 L de capacidad, partiendo de una temperatura inicial 27 ºC y midiendo la misma a intervalos de 5 min hasta alcanzar la temperatura de trabajo de 175ºC o 185ºC, durante un tiempo total de trabajo en el reactor de 40 min a la presión de 9 bar. Este tiempo de trabajo del reactor incluye tanto la reacción química como el tiempo de otros fenómenos que ocurren como por ejemplo los difusionales

que ocurren. Transcurrido el tiempo se toman a intervalos de 5 min el tiempo de enfriamiento del reactor, hasta alcanzar una temperatura de 30ºC que permita la descarga del mismo.

2.4.2. Estudio cinético del pretratamiento del bagazo con H_2SO_4.

En este proceso, el sistema reactante es un sistema de dos fases sólido-líquido en el que las reacciones se llevan a cabo en la fase sólida que se explica por los clásicos ***(Levenspiel, 1987)***. El primer modelo satisfactorio empleado para describir la reacción de hidrólisis fue propuesto por ***(Saeman, 1945)***, que se resume en:

$$\underset{C_6H_{10}O_5}{Celulosa}\ (C) \rightarrow \underset{C_6H_{12}O_6}{Glu\cos a}\ (G) \rightarrow \Pr oductos\ de\ descomposición\ (PD)$$

El cual, ha sido explicado y aplicado por diversos autores como ***(Aguilar et al., 2002); (Téllez-Luis et al., 2002); (Rodríguez-Chong et al., 2004); (Gámez et al., 2006)*** también puede ser empleado a la hidrólisis de la fracción hemicelulosa como sigue:

$$Polímero\ (P) \rightarrow Monómero\ (M) \rightarrow \Pr oductos\ de\ descomposición\ (PD)$$

Donde el polímero *(P)* es la fracción que puede ser *(glucano, xylano, arabinosa o galactosa)* contenida en la materia prima, en este caso, el bagazo, que es convertido en los monómeros *(M) como (glucosa, xilosa, arabinosa o galactosa)*, para su posterior conversión en productos de degradación *(PD)* como *(hidroximetilfurfural de la glucosa o galactosa y furfural de la xilosa o arabinosa)*.

Teniendo en cuenta que el objetivo de esta etapa es la formación de la xilosa, el modelo cinético que se estudia en el presente trabajo se enmarca en la primera reacción de descomposición del polímero en monómero en presencia de H_2SO_4 y vapor por lo que el mecanismo descrito se puede reescribir como:

$$\underset{Glucano\ ,\ Xilano\ ,\ Lignina}{Bagazo} \xrightarrow{k,\ H_2SO_4,\ Vapor} \underset{C_6H_{12}O_6}{Glu\cos a} + \underset{C_9H_{10}O_2}{Lignina} + \overbrace{\underset{C_5H_8O_4}{Xilosa}}^{Furfural\ (C_5H_4O_2)}$$

El estudio cinético de la reacción de formación de furfural no es objeto de estudio del presente trabajo.

Debido a la gran dificultad para la modelación de estos procesos se trabaja en el desarrollo de modelos empíricos más sencillos; por lo que para obtener el modelo de las expresiones de velocidad del pretratamiento ácido con H_2SO_4 se propone una reacción cuya expresión de la velocidad de reacción es de la siguiente forma:

$$-\frac{dC_A}{dt} = K \cdot Ca^a \cdot Cb^b \qquad (2.1)$$

Donde *a* y *b* son los órdenes de la reacción con respecto a los reactantes *A* y *B* respectivamente ***(Smith, 1991)***.

Para determinar *K, a,* y *b,* se aplica *ln* a la expresión general de velocidad, de modo que se obtiene una ecuación del tipo $y = a_o + a_1 \cdot X_1 + a_2 \cdot X_2$, para obtener los coeficientes, la ecuación se resuelve por el método diferencial de análisis de datos a través de la técnica de los mínimos cuadrados explicado por ***(Levenspiel, 1987)***. Para tener en cuenta el efecto de la temperatura se incluye la ecuación de Arrhenius como lo explican los clásicos ***(Levenspiel, 1987)*** y ***(Smith, 1991)***.

$$K = K_o\, e^{-E_A/RT} \qquad (2.2)$$

Se propone la siguiente ecuación también empleada por ***(Ramírez y Fraga, 2010)***:

$$v = K_o\, e^{-E_A/RT} \cdot {C_{Ac}}^A \qquad (2.3)$$

Donde, v: velocidad de reacción $Kg/L\min$, Ko: Constante cinética $\frac{Kg^{1-n}}{L}\min^{-1}$, E_A: Energía de activación KJ/mol, R: Constante universal de los gases $8{,}3143\cdot10^{-3}\ KJ/mol^{\circ}K$, T: Temperatura (ºK), C_{Ac}: concentración de H_2SO_4 Kg/L.

Al aplicar logaritmo neperiano a la ecuación 2.3 se obtuvo:

$$\ln v = \ln K_o - \frac{E_A}{R}\frac{1}{T} + A \cdot \ln(C_{Ac}) \qquad (2.4)$$

que es de la forma lineal:

$$y = a_o + a_1 \cdot X_1 + a_2 \cdot X_2 \qquad (2.5)$$

Teniendo en cuenta que "y" es la velocidad de liberación de glucosa, de liberación de la xilosa o de desprendimiento de lignina, se obtienen los modelos y los coeficientes de cada reacción.

En el desarrollo de la hidrólisis ácida las variables independientes estudiadas fueron la temperatura y el por ciento de ácido, según los mejores resultados obtenidos por ***(Mesa, 2010)***, como sigue:

X_1: Temperatura: 185 - 175 ºC

X_2: % (v/v) de H_2SO_4: 1,25 % - 0 %

Las variables dependientes fueron: Glucosa y xilosa liberada.

A continuación se muestra la matriz experimental planteada y las velocidades experimentales obtenidas de la liberación de glucosa y xilosa.

Tabla 2.2. Matriz experimental y velocidades obtenidas de la liberación de glucosa y xilosa en el pretratamiento ácido.

Nro	***X_1***	***X_2***	***$V_{G\ exp}$ (Kg/Lmin)***	***$V_{X\ exp}$ (Kg/Lmin)***
1	-	+	0,0032	0,259
1 a			0,0088	0,254
2	-	-	0,0018	0,192
2 a			0,0032	0,189
3	+	+	0,0513	0,443
3 a			0,0355	0,471
4	+	-	0,0158	0,347
4 a			0,0095	0,356

a - réplica

El contenido de humedad presente en el bagazo después de la primera etapa de pretratamiento fue 3,44 % obteniendo un rendimiento promedio de la etapa de 56,17 %.

2.4.3. Determinación de los modelos de expresiones de velocidad de la hidrólisis ácida.

A partir de lo explicado en el epígrafe anterior se determinaron los modelos de las expresiones de velocidad para la liberación de la glucosa y la xilosa. La expresión de la lignina no se determinó pues la composición de la misma luego del pretratamiento se toma como el valor medio obtenido de Lf = 18,77 %, debido a que este pretratamiento tiene muy baja sensibilidad al desprendimiento de la misma y las variaciones en cada uno de los experimentos son despreciables ***(Albernas et al., 2013a)***.

Tabla 2.3. Modelos y coeficientes obtenidos para el pretratamiento ácido.

	Modelo	***a_o (ln Ko)***	***a_1 ($-E_A/R$)***	***a_2 (A)***
Glucosa	$\ln V_G = 69{,}9 - 30\,000 X_1 + 1{,}6 X_2$	69,19	- 30 000	1,6
Xilosa	$\ln V_X = 22{,}65 - 9900 X_1 + 0{,}42 X_2$	22,65	- 9 900	4,63

De modo que, aplicando la relación de linealidad del polinomio presentado en la expresión (2.5) con los modelos obtenidos y presentados en la tabla 2.3 se pueden escribir las expresiones de velocidad para cada uno de los componentes como sigue:

Expresión de velocidad para la liberación de glucosa

$$V_G = 1{,}12 \cdot 10^{30}\, e^{-29996{,}5/T}\, C_{Ac}^{\,1{,}6} \quad \left(Kg/L\min\right) \tag{2.6}$$

Expresión de velocidad para la liberación de xilosa

$$V_X = 6{,}86 \cdot 10^{17}\, e^{-9899{,}8/T}\, C_{Ac}^{\,4{,}63} \quad \left(Kg/L\min\right) \tag{2.7}$$

En todos los casos las unidades de medida empleadas son:

$$Ea = KJ/mol\,,\; T = {}^{o}K\,,\; K_o = \left(\frac{Kg}{L}\right)^{1-n} \min^{-1},\; CAc = Kg/L\,,\; R = 8{,}3143 \cdot 10^{-3}\; KJ/mol\,{}^{o}K$$

La mayor formación de esta etapa ocurre en la liberación de la xilosa, lo cual está en plena concordancia con lo planteado por ***(Aguilar et al., 2002)***, así como por ***(Mesa et al., 2011b)***, por lo que se puede afirmar que el paso o reacción controlante o predominante de este proceso es la liberación de la xilosa que fue abordado por ***(Aguilar, 2010, Mesa et al., 2011a)***

Tabla 2.4. Prueba de adecuación del modelo de velocidad de liberación de glucosa en el pretratamiento ácido.

No.	X_1	X_2	$V_{G\ exp\ media}$ ***(Kg/Lmin)***	***S (g)²***	$V_{G\ modelo}$ ***(Kg/Lmin)***	$(V_{Gexp} - V_{Gmod})^2$	
1	-	+	0,0060	$1{,}56 \cdot 10^{-5}$	0,0085	$0{,}620 \cdot 10^{-5}$	
2	-	-	0,0025	$4{,}00 \cdot 10^{-5}$	0,0030	$0{,}002 \cdot 10^{-5}$	
3	+	+	0,0434	$6{,}24 \cdot 10^{-5}$	0,0366	$4{,}620 \cdot 10^{-5}$	
4	+	-	0,01265	$0{,}09 \cdot 10^{-5}$	0,0129	$0{,}0062 \cdot 10^{-5}$	
Determinación de homogeneidad de las varianzas $S(Y)^2_{Max}/\ S(Y)^2_{Min}$						*69,33*	$<F_{1,1\ tab}$
La varianzas son homogéneas					$F_{1,1\ tab} = 161$		
$\sum S(g)^2$				$11,\ 90 \cdot 10^{-5}$	$\sum (V_{Gexp} - V_{Gmod})^2$	$5{,}24 \cdot 10^{-5}$	
$S(G)^2$				$2{,}975 \cdot 10^{-5}$	Sad^2/f	$5{,}24 \cdot 10^{-5}$	
Determinación de la adecuación del modelo $Sad^2/\ S(Y)^2$					$F_{1,4tab} = 7{,}71$	*1,76*	$<F_{1,4\ tab}$
El modelo es adecuado							

La prueba de T-Fisher demuestra que las varianzas son homogéneas para un intervalo de confianza de 95 %. Por otro lado la prueba de adecuación del modelo mediante la T-Fisher demuestra que el modelo de la expresión de velocidad para la liberación de glucosa es adecuado.

Tabla 2.5. Prueba de adecuación del modelo de velocidad de liberación de xilosa en el pretratamiento ácido.

No.	X_1	X_2	$V_{X\ exp\ media}$ ***(Kg/Lmin)***	$S\ (g)^2$	$V_{X\ modelo}$ ***(Kg/Lmin)***	$(V_{Xexp} - V_{Xmod})^2$	
1	-	+	0,2565	$1,24 \cdot 10^{-5}$	0,2761	$0,083 \cdot 10^{-5}$	
2	-	-	0,1905	$0,44 \cdot 10^{-5}$	0,2098	$21,90 \cdot 10^{-5}$	
3	+	+	0,4570	$39,2 \cdot 10^{-5}$	0,4473	$9,40 \cdot 10^{-5}$	
4	+	-	0,3454	$0,50 \cdot 10^{-5}$	0,3399	$3,02 \cdot 10^{-5}$	
Determinación de homogeneidad de las varianzas $S(Y)^2_{Max}/ S(Y)^2_{Min}$						*78,40*	$<F_{1,1\ tab}$
La varianzas son homogéneas				$F_{1,1\ tab} = 161$			
$\sum S(g)^2$			$41,38 \cdot 10^{-5}$	$\sum (V_{Xexp} - V_{Xmod})^2$		$34,404 \cdot 10^{-5}$	
$S(G)^2$			$10,35 \cdot 10^{-5}$	Sad^2/f		$34,404 \cdot 10^{-5}$	
Determinación de la adecuación del modelo $Sad^2/ S(Y)^2$					$F_{1,4\ tab} = 7,71$	*3,32*	$<F_{1,4\ tab}$
El modelo es adecuado							

La prueba de T-Fisher demuestra que las varianzas son homogéneas para un intervalo de confianza de 95 %. Por otro lado la prueba de adecuación del modelo mediante la T-Fisher demuestra que el modelo de la expresión de velocidad para la liberación de xilosa es adecuado.

La reacción de liberación de la xilosa presenta una energía de activación de 82,31 KJ/mol, también obtenida por ***(Albernas et al., 2013a)***, valor que como se puede apreciar en la tabla 2.6 está en el rango de los valores determinados por otros autores.

Tabla 2.6. Energía de activación de la liberación de xilosa reportada en diferentes trabajos.

Ácido empleado	***Material***	$E_A \left(KJ/mol\right)$	***Referencia***
HCl	Residuos agrícolas	92,30	***(Parajó et al., 1995)***
H_2SO_4	Maderas duras	80,30	***(Eken-Saraçoğlu et al., 1998)***
HCl	Bagazo	102,00	***(Bustos et al., 2003)***
HNO_3	Bagazo	85,60	***(Rodríguez-Chong et al., 2004)***
H_2SO_4 (2 %)	Bagazo	101,35	***(Aguilar et al., 2002)***
H_2SO_4 (3 %)	Bagazo	83,80	***(Lavarack et al., 2002)***
H_2SO_4 (1,25 %)	***Bagazo***	***82,31***	***Este trabajo***

El hecho de que el valor obtenido esté aproximadamente una unidad por debajo del obtenido para bagazo con H_2SO_4 reportado por ***(Lavarack et al., 2002)***, que es el caso reportado más cercano al experimento realizado en el presente trabajo, se debe a la diferencia en la concentración de ácido, pues en su trabajo emplearon H_2SO_4 (3 %), así como a lo explicado ***(Albernas et al., 2013a)*** también influyen otros factores físicos como el empleo del vapor directo, el efecto de la difusividad de los azúcares degradados y la diferencia en el tipo de bagazo empleado, pero de manera general se puede afirmar que el resultado de la energía de activación para la liberación de la xilosa en la hidrólisis ácida está en el rango de los valores reportados por la literatura.

2.4.4. Cálculo del tiempo de reacción química para la etapa de hidrólisis ácida.

Teniendo en cuenta que los experimentos realizados se hicieron de forma discontinua ***(Albernas et al., 2013b)***, en este presente epígrafe se determina el tiempo de reacción química, considerando que el reactor está perfectamente agitado, o sea que todos los puntos tienen la misma composición, el volumen de control para realizar el balance es todo el reactor ***(Levenspiel, 1987, Smith, 1991)***. Planteando la ecuación de diseño del reactor discontinuo:

$$r_A V = -\frac{dN_A}{dt} \tag{2.8}$$

Teniendo en cuenta que $N_A = N_{Ao}(1 - X_A)$ resulta:

$$r_A V = N_{Ao}\frac{dX_A}{dt} \tag{2.9}$$

$$t = -\int_{Cao}^{Ca} \frac{dCa}{-r_a} \tag{2.10}$$

Integrando se obtiene la ecuación de diseño para el reactor discontinuo:

$$t = N_{Ao} \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{-r_A V} \tag{2.11}$$

Como el volumen de reacción permanece constante puede expresarse en función de la concentración de reactivo $C_A = N_A / V$:

$$t = C_{Ao} \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{r_A} = C_{Ao} \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{K {C_A}^A} \tag{2.12}$$

Teniendo en cuenta que la concentración del reactante se puede escribir en función de su conversión como sigue:

$${C_A}^A = {C_{Ao}}^A (1 - X_A)^A \tag{2.13}$$

Combinando con la ecuación 2.3 y 2.12, el tiempo de reacción química puede ser calculado mediante la expresión:

$$t = C_{Ao} \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{K_o e^{-E_A/RT} {C_{Ao}}^A (1 - X_A)^A} \tag{2.14}$$

Para determinar el tiempo de reacción fue empleado el *Software Profesional Matlab R 2010*, en el anexo 5 se presenta la simulación de dicha etapa en la cual se presenta la solución de la integral, obteniendo un tiempo de reacción química de 12,46 min tomando un 85 % conversión, en esa misma simulación se obtuvo además el perfil de conversión vs tiempo para esta etapa a partir de las expresiones cinéticas encontradas ***(Albernas et al., 2013a)***. Como se puede apreciar, a medida que aumenta el tiempo de reacción aumenta la conversión de la xilosa hasta un 79 % de conversión, a partir de ese punto el aumento comienza a ser más ligero hasta que llega a un 85 % de conversión en el que la misma se mantiene prácticamente constante, pues a temperaturas mayores de 170 ºC hay un punto en que la xilosa formada se convierte a furfural, que en el caso estudiado, se corresponde con el 85 % de conversión. Esta transformación de la xilosa a furfural en esos rangos de temperaturas ha sido estudiado por varios autores como ***(Lavarack et al., 2000)***, ***(Aguilar et al., 2002)***, ***(Lavarack et al., 2002)*** y ***(Gámez et al., 2006)***.

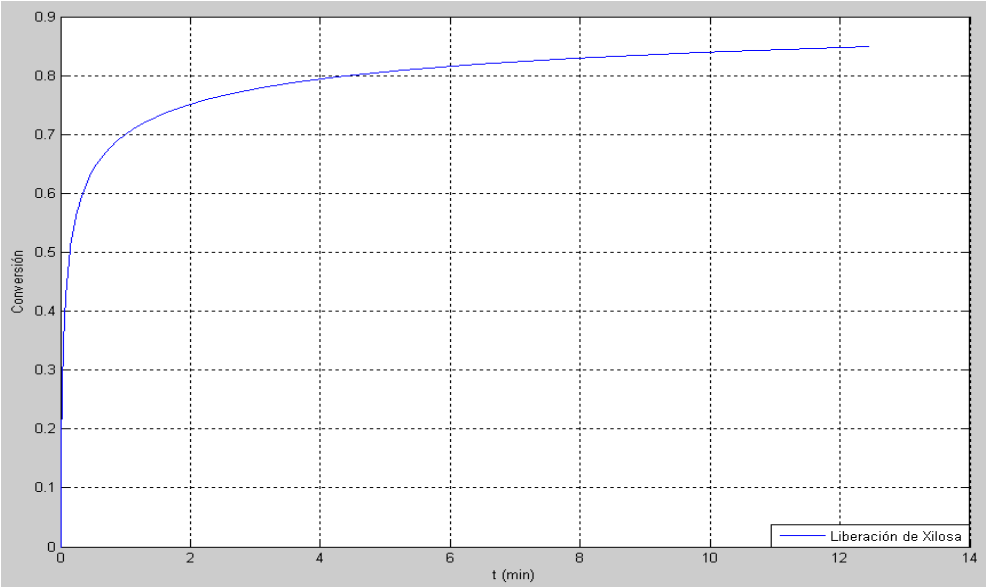


Figura 2.2. Dependencia de la conversión con respecto al tiempo en el pretratamiento ácido para la liberación de xilosa.

2.5. Desarrollo experimental de la hidrólisis básica

Para la segunda etapa del pretratamiento químico se realiza un diseño de experimentos 2^3 tomando como base los resultados obtenidos por ***(Mesa, 2010)*** con vista a obtener las mejores condiciones para la obtención de celulosa y lograr mayores por cientos de deslignificación usando una mezcla de etanol e hidróxido de sodio. La reacción se realizó en el reactor descrito en el epígrafe 2.4.1.

2.5.1. Estudio cinético del pretratamiento con NaOH y etanol.

Siguiendo el mismo mecanismo explicado previamente, propuesto por ***(Saeman, 1945)***, para el caso de la reacción de pretratamiento básico del material que ya fue pretratado ácidamente, y teniendo en cuenta que el objetivo de la etapa es la deslignificación del material, se plantea el siguiente mecanismo de reacción:

$$\underbrace{Glu\cos a + Xilosa + Lignina}_{Del\ pretratamiento\ ácido} \xrightarrow{k,\,NaOH,\,E\tan ol,\,Vapor} Glu\cos a + Xilosa + Lignina$$

Para determinar las expresiones de velocidad del pretratamiento básico con NaOH y etanol se propone una reacción cuya expresión de la velocidad de reacción es de la siguiente forma:

$$-\frac{dC_A}{dt} = K \cdot Ca^a \cdot Cb^b \cdot Cc^c \qquad (2.15)$$

Donde *a*, *b* y *c* son los órdenes de la reacción con respecto a los reactantes *A*, *B* y *C* respectivamente ***(Smith, 1991)*.**

Para determinar K, a, b y c, se le aplica ln a la expresión general de velocidad, de modo que se obtiene una ecuación del tipo $y = a_o + a_1 \cdot X_1 + a_2 \cdot X_2 + a_3 \cdot X_3$, para obtener los coeficientes, la ecuación se resuelve por el método diferencial de análisis de datos a través de la técnica de los mínimos cuadrados explicado por ***(Levenspiel, 1987)***.

Para obtener las mejores condiciones en la obtención de la celulosa se realizó un diseño de experimentos 2^3, utilizando el sólido obtenido en la primera etapa de pretratamiento. En el desarrollo de la hidrólisis básica las variables independientes estudiadas fueron la temperatura, el por ciento de etanol y el por ciento de NaOH, a partir de los mejores resultados obtenidos por ***(Mesa, 2010)*** como se muestra a continuación:

Variables independientes:

X_1: Temperatura: 195ºC – 175 ºC

X_2: % de etanol: 30 - 10 %

X_3: % de hidróxido de sodio: 3,0 – 1,5 %

Variable dependiente:

Glucosa , xilosa y lignina liberada.

A continuación, en la tabla 2.5, se muestra la matriz experimental planteada y las velocidades de liberación de la glucosa, la xilosa y la lignina.

Tabla 2.7. Matriz experimental y velocidades obtenidas de la liberación de glucosa, xilosa y lignina en el pretratamiento básico.

Nro	***X_1***	***X_2***	***X_3***	***$V_{G\,exp}$ (Kg/Lmin)***	***$V_{X\,exp}$ (Kg/Lmin)***	***$V_{L\,exp}$ (Kg/Lmin)***
1	-	-	-	0,0686	0,0560	0,0031
2	-	+	-	0,0274	0,0244	0,0209
3	-	-	+	0,0172	0,0380	0,0310
4	-	+	+	0,0278	0,0490	0.0399
5	+	-	+	0,0488	0,0633	0,0560
6	+	+	+	0,0608	0,0800	0,0772
7	+	-	-	0,0895	0,0383	0,0270
8	+	+	-	0,0728	0,0500	0,0400

En la siguiente tabla se muestra la composición del bagazo pretratado que se alimenta a este pretratamiento básico, que se corresponde con el del experimento 1 del pretratamiento anterior, pues como se puede apreciar en el siguiente modelo estadístico obtenido con el *Statgraphics 5.0,* la menor temperatura *(175 ºC)* y el mayor por ciento de ácido empleado *(1,25 %),* favorece una mayor liberación de xilosa que es el objetivo de la etapa.

$$X = 185{,}485 - 0{,}964 \cdot T + 30{,}382 \cdot H_2SO_4 - 0{,}1916 \cdot T \cdot H_2SO_4 \quad R^2 = 99{,}60\ \%$$

Tabla 2.8. Composiciones del bagazo a la salida de la hidrólisis ácida

Componente	***%***
Glucosa	44,78
Xilosa	7,60
Lignina	18,77
Otros	1,28

2.5.2. Determinación de los modelos de expresiones de velocidad de la hidrólisis básica.

Para el caso de la las expresiones de velocidad de la hidrólisis básica se propone la siguiente ecuación:

$$v = K e^{-E_A/RT} \cdot C_{et}^{\ E} \cdot C_{NaOH}^{\ A} \qquad (2.16)$$

Donde:

C_{et}: concentración de etanol (Kg/L)

C_{NaOH}: concentración de hidróxido de sodio (Kg/L)

Al aplicar logaritmo neperiano a la ecuación 2.16 que se obtiene:

$$\ln v = \ln K - \frac{E_A}{R}\frac{1}{T} + E \cdot \ln(C_{Et}) + A \cdot \ln(C_{NaOH})$$

que es de la forma :

$$y = a_o + a_1 \cdot X_1 + a_2 \cdot X_2 + a_3 \cdot X_3$$

Teniendo en cuenta que *"y"* es la velocidad de liberación de glucosa, xilosa y lignina, se obtienen los modelos y coeficientes mostrados en la tabla siguiente:

Tabla 2.9. Modelos y coeficientes obtenidos para el pretratamiento básico.

	Modelo	***a_o (ln K)***	***a_1 ($-E_A/R$)***	***a_2 (E)***	***a_3 (A)***
Glucosa	$\ln V_G = 10{,}45 - 7660\,X_1 - 0{,}069\,X_2 - 0{,}79\,X_3$	10,45	7660	0,069	0,79
Xilosa	$\ln V_X = 0{,}8452 - 286{,}6\,X_1 + 0{,}0097\,X_2 + 0{,}0421\,X_3$	0,8452	256,5	0,0097	0,0421
Lignina	$\ln V_L = 0{,}7414 - 251{,}5\,X_1 + 0{,}0094\,X_2 - 0{,}037\,X_3$	0,7414	251,5	0,0094	0,037

De modo que las expresiones de velocidad para cada uno de los componentes se pueden plantear como sigue:

Expresión de velocidad para la liberación de glucosa

$$V_G = 3{,}45 \cdot 10^4\, e^{-7661/T}\, C_{et}^{\,-0{,}069}\, C_{NaOH}^{\,-0{,}79} \left(Kg/L\,\min \right) \qquad (2.17)$$

Expresión de velocidad para la liberación de xilosa

$$V_X = 2{,}328\, e^{-286{,}4/T}\, C_{et}^{\,0{,}0097}\, C_{NaOH}^{\,0{,}0421} \left(Kg/L\,\min \right) \qquad (2.18)$$

Expresión de velocidad para la liberación de lignina

$$V_L = 2{,}099\, e^{-251{,}37/T}\, C_{et}^{\,0{,}0094}\, C_{NaOH}^{\,0{,}037} \left(Kg/L\,\min \right) \qquad (2.19)$$

Donde en todos los casos las unidades son:

$$Ea = KJ/mol\,, T = {}^{o}K\,,\; K_o = \left(\frac{Kg}{L} \right)^{1-n} \min^{-1},\; C_{et} = Kg/L\,, C_{NaOH} = Kg/L$$

La reacción de deslignificación presenta una energía de activación de 2,09 KJ/mol. El bajo valor de la energía de activación obtenido, confirma lo abordado por ***(González, 2004)***, ***(González et al., 2013)*** que no sólo la etapa de reacción química es la controlante en esta etapa, sino que la difusión de los productos de la cocción también juega un papel fundamental en el proceso de deslignificación y este elemento también controla el proceso. El efecto de la cocción por la acción del vapor directo hace que aumente la turbulencia y con ello la superficie de contacto del material con el NaOH y el etanol, teniendo en cuenta además que es un material que antes fue tratado ácidamente y por lo tanto presenta partículas más pequeñas.

Tabla 2.10. Prueba de adecuación del modelo de velocidad de liberación de glucosa en el pretratamiento básico.

No.	X_1	X_2	X_2	$V_{G\ exp\ media}$ *(Kg/Lmin)*	$S(g)^2$	$V_{G\ modelo}$ *(Kg/Lmin)*	$(V_{Gexp} - V_{Gmod})^2$	
1	-	-	-	0,0686	$142,6 \cdot 10^{-5}$	0,0419	$71,28 \cdot 10^{-5}$	
2	-	+	-	0,0274	$21,2 \cdot 10^{-5}$	0,0377	$10,60 \cdot 10^{-5}$	
3	-	-	+	0,0172	$2,44 \cdot 10^{-5}$	0,0242	$22,85 \cdot 10^{-5}$	
4	-	+	+	0,0278	$1,25 \cdot 10^{-5}$	0,0218	$3,6 \cdot 10^{-5}$	
5	+	-	+	0,0488	$1,18 \cdot 10^{-5}$	0,0503	$0,22 \cdot 10^{-5}$	
6	+	+	+	0,0608	$48,04 \cdot 10^{-5}$	0,0453	$24,02 \cdot 10^{-5}$	
7	+	-	-	0,0895	$4,00 \cdot 10^{-5}$	0,0869	$0,67 \cdot 10^{-5}$	
8	+	+	-	0,0728	$2,64 \cdot 10^{-5}$	0,0784	$3,13 \cdot 10^{-5}$	
Determinación de homogeneidad de las varianzas $S(Y)^2_{Max} / S(Y)^2_{Min}$							*120,85*	$<F_{1,1\ tab}$
La varianzas son homogéneas					$F_{1,1\ tab} = 161$			
$\sum S(g)^2$				$223,35 \cdot 10^{-5}$	$\sum (V_{Gexp} - V_{Gmod})^2$		$136,37 \cdot 10^{-5}$	
$S(G)^2 = \sum S(g)^2 / N$				$27,92 \cdot 10^{-5}$	Sad^2/f		$34,0925 \cdot 10^{-5}$	
Determinación de la adecuación del modelo $Sad^2 / S(Y)^2$					$F_{4,8\ tab}=3,84$		*1,22*	$<F_{4,8\ tab}$
El modelo es adecuado								

La prueba de T-Fisher demuestra que las varianzas son homogéneas para un intervalo de confianza de 95 %. Por otro lado la prueba de adecuación del modelo mediante la T-Fisher demuestra que el modelo de la expresión de velocidad para la liberación de glucosa es adecuado.

Tabla 2.11. Prueba de adecuación del modelo de velocidad de liberación de xilosa en el pretratamiento básico.

No.	X_1	X_2	X_3	$V_{X\ exp\ media}$ *(Kg/Lmin)*	$S(g)^2$	$V_{X\ modelo}$ *(Kg/Lmin)*	$(V_{Xexp} - V_{Xmod})^2$	
1	-	-	-	0,0560	$1,56 \cdot 10^{-5}$	0,00765	$0,420 \cdot 10^{-5}$	
2	-	+	-	0,0244	$0,28 \cdot 10^{-5}$	0,02220	$0,484 \cdot 10^{-5}$	
3	-	-	+	0,0380	$0,38 \cdot 10^{-5}$	0,03630	$0,289 \cdot 10^{-5}$	
4	-	+	+	0,0490	$0,52 \cdot 10^{-5}$	0,05085	$0,342 \cdot 10^{-5}$	
5	+	-	+	0,0633	$0,50 \cdot 10^{-5}$	0,06495	$0,272 \cdot 10^{-5}$	
6	+	+	+	0,0800	$1,62 \cdot 10^{-5}$	0,0795	$0,025 \cdot 10^{-5}$	
7	+	-	-	0,0383	$0,72 \cdot 10^{-5}$	0,0363	$0,400 \cdot 10^{-5}$	
8	+	+	-	0,0500	$0,88 \cdot 10^{-5}$	0,05085	$0,0722 \cdot 10^{-5}$	
Determinación de homogeneidad de las varianzas $S(Y)^2_{Max} / S(Y)^2_{Min}$							*5,78*	$<F_{1,1\ tab}$

La varianzas son homogéneas		*$F_{1,1\ tab}$ = 161*		
$\sum S(g)^2$	$6{,}46\cdot10^{-5}$	$\sum(V_{Xexp} - V_{Xmod})^2$	$2{,}31\cdot10^{-5}$	
$S(G)^2 = \sum S(g)^2 / N$	$0{,}8075\cdot10^{-5}$	Sad^2/f	$0{,}5775\cdot10^{-5}$	
Determinación de la adecuación del modelo $Sad^2/ S(Y)^2$		*$F_{4,8\ tab}$=3,84*	*0,715*	*<$F_{4,8\ tab}$*
El modelo es adecuado				

La prueba de T-Fisher demuestra que las varianzas son homogéneas para un intervalo de confianza de 95 %. Por otro lado la prueba de adecuación del modelo mediante la T-Fisher demuestra que el modelo de la expresión de velocidad para la liberación de xilosa es adecuado.

Tabla 2.12. Prueba de adecuación del modelo de velocidad de liberación de lignina en el pretratamiento básico.

No.	***X_1***	***X_2***	***X_3***	***$V_{L\ exp\ media}$ (Kg/Lmin)***	***$S(g)^2$***	***$V_{L\ modelo}$ (Kg/Lmin)***	***$(V_{Lexp} - V_{Lmod})^2$***	
1	-	-	-	0,0031	$0{,}12\cdot10^{-5}$	0,004125	$0{,}105\cdot10^{-5}$	
2	-	+	-	0,0209	$0{,}96\cdot10^{-5}$	0,018750	$0{,}746\cdot10^{-5}$	
3	-	-	+	0,0310	$1{,}54\cdot10^{-5}$	0,029275	$0{,}297\cdot10^{-5}$	
4	-	+	+	0,0399	$1{,}10\cdot10^{-5}$	0,043325	$1{,}733\cdot10^{-5}$	
5	+	-	+	0,0560	$3{,}86\cdot10^{-5}$	0,054425	$0{,}248\cdot10^{-5}$	
6	+	+	+	0,0772	$2{,}96\cdot10^{-5}$	0,068475	$1{,}62\cdot10^{-5}$	
7	+	-	-	0,0270	$0{,}46\cdot10^{-5}$	0,029275	$0{,}517\cdot10^{-5}$	
8	+	+	-	0,0400	$1{,}26\cdot10^{-5}$	0,043325	$1{,}1406\cdot10^{-5}$	
Determinación de homogeneidad de las varianzas $S(Y)^2_{Max}/ S(Y)^2_{Min}$							*32,16*	*<$F_{1,1\ tab}$*
La varianzas son homogéneas				*$F_{1,1\ tab}$ = 161*				
$\sum S(g)^2$				$12{,}72\cdot10^{-5}$	$\sum(V_{Lexp} - V_{Lmod})^2$		$5{,}81\cdot10^{-5}$	
$S(G)^2 = \sum S(g)^2 / N$				$1{,}59\cdot10^{-5}$	Sad^2/f		$0{,}9313\cdot10^{-5}$	
Determinación de la adecuación del modelo $Sad^2/ S(Y)^2$					*$F_{4,8\ tab}$=3,84*		*3,4558*	*<$F_{4,8\ tab}$*
El modelo es adecuado								

La prueba de T-Fisher demuestra que las varianzas son homogéneas para un intervalo de confianza de 95 %. Por otro lado la prueba de adecuación del modelo mediante la T-Fisher demuestra que el modelo de la expresión de velocidad para la liberación de lignina es adecuado.

2.5.3. Cálculo del tiempo de reacción química para la etapa de hidrólisis básica.

Teniendo en cuenta que los experimentos realizados se hicieron de forma discontinua ***(Albernas et al., 2013b)***, en este epígrafe se determina el tiempo de reacción química para la

etapa de hidrólisis básica. Teniendo en cuenta las ecuaciones (2.8) - (2.12) expuestas anteriormente se obtiene la expresión para determinar el tiempo de reacción en el reactor en función de la expresión de la velocidad de reacción para esta etapa ***(Levenspiel, 1987)*:**

$$t = Ca_0 \int_0^{Xa} \frac{dXa}{kCa^m \cdot Cb^n} \tag{2.20}$$

$$t = C_{ao} \int_0^{Xa} \frac{dXa}{kC_{ao}{}^m (1 - X_a)^m C_{bo}{}^n (1 - X_b)^n} \tag{2.21}$$

$$Xb = \frac{Cb - Cb_0}{-Cb_0} = \frac{Cb_0 - Cb}{Cb_0} \tag{2.22}$$

$$Cb = Cb_0 - \frac{b}{a} Ca_0 Xa \tag{2.23}$$

Sustituyendo en la ecuación 2.22,

$$Xb = \frac{Cb_0 - Cb_0 + \frac{b}{a} Ca_0 Xa}{Cb_0} \tag{2.24}$$

$$Xb = \frac{\frac{b}{a} Ca_0 Xa}{Cb_0} \tag{2.25}$$

$$M = \frac{Cb_0}{Ca_0} \tag{2.26}$$

$$Xb = \frac{\frac{b}{a} Xa}{M} \tag{2.27}$$

Combinando con la ecuación 2.21, el tiempo de reacción química puede ser calculado mediante la expresión:

$$t = Ca_0 \int_0^{Xa} \frac{dXa}{kCa_0{}^m (1 - Xa)^m \cdot Cb_0{}^n \left(1 - \frac{\frac{b}{a} Xa}{M}\right)^n} \tag{2.28}$$

$$t = \frac{Ca_0}{kCa_0^{\,m} \cdot Cb_0^{\,n}} \int_0^{Xa} \frac{dXa}{(1-Xa)^m \left(1-\frac{\frac{b}{a}Xa}{M}\right)^n} \tag{2.29}$$

Para determinar el tiempo se simuló la etapa en el *Software Profesional Matlab R 2010*, esta simulación se presenta en el anexo 6 y se obtuvo como solución de la integral un tiempo de reacción química de 0,33 min para un 80 % de conversión, en esa misma simulación se obtuvo además el perfil de conversión vs tiempo para esta etapa a partir de las expresiones cinéticas encontradas.

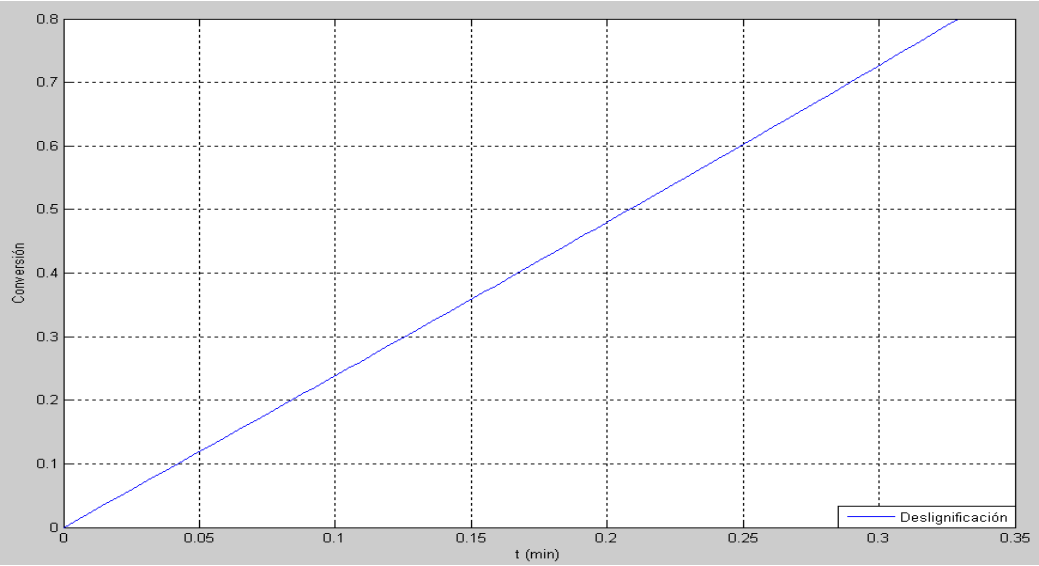


Figura 2.3. Dependencia de la conversión con respecto al tiempo en el pretratamiento básico para la deslignificación.

2.6. Desarrollo experimental de la hidrólisis enzimática

La reacción de hidrólisis enzimática de la celulosa es catalizada por las enzimas celulasas, las cuales son altamente específicas. El producto de la hidrólisis son usualmente azúcares reductores, incluyendo la glucosa. La reacción se lleva a cabo bajo condiciones suaves (pH: 4,8, T: 45-50˚C). Al contrario de los catalizadores comunes, las enzimas presentan una elevada especificidad con respecto al sustrato, y su uso reduce la obtención de subproductos indeseables ***(González, 2007)***. La reacción de hidrólisis enzimática se caracteriza por un

sustrato insoluble (celulosa) y un catalizador soluble (enzimas). Existen fundamentalmente tres tipos de celulasas en los sistemas completos: endoglucanasa, exoglucanasa o celobiohidrolasa y β-glucosidasa o celobiasa ***(González, 2007)***.

Para obtener las mejores condiciones en la obtención del hidrolizado se realizó un diseño factorial de experimentos 2^3 con réplicas al azar, empleando el bagazo pretratado anteriormente en las etapas de hidrólisis ácida y básica y las enzimas Celulolíticas Novozyme Cellic^{R}CTec2 y β-glucosidasa con código NS50010, el volumen de la segunda enzima fue del 10% del volumen total de enzima a utilizar. El experimento se realizó en beakers con un volumen de 25 ml de solución buffer HAc-acetato de sodio de pH 4,8 en zaranda a 150 rpm. Para la determinación de los ART se aplicó la técnica del ácido 3,5-dinitrosalicílico (DNS) a partir de la elaboración previa de la curva de calibración en un Espectrofotómetro Genesys 20 a 540 nm. Por el método de diferencia de pesada se determinó la lignina presente en el bagazo pretratado.

En el desarrollo de la hidrólisis enzimática las variables independientes estudiadas fueron la temperatura, en la cual el nivel inferior se corresponde con los mejores resultados de ***(Mesa, 2010)*** y el nivel superior 50 ºC es la óptima reportada por el fabricante de la enzima empleada. Las otras dos variables estudiadas fueron la concentración de enzima y de sustrato tomando los niveles de las mismas a partir de los estudios de ***(Mesa, 2010)***.

Variables independientes:

X_1: Temperatura: 38-50 ºC

X_2: Concentración de la enzima: 10-20 UPF/g

CE (0,15-0,31ml/g)

X_3: Concentración de sustrato: 5 - 10 %

CS (50-100 g/L)

Variable dependiente:

Formación de Azúcares Reductores Totales (ART)

En la tabla 2.13 se muestra la matriz experimental planteada, se hicieron réplicas al azar de los experimentos 1, 5, 6 y 8. También se muestran los valores máximos de ART obtenidos a las 48 h de experimento.

Tabla 2.13. Matriz experimental para hidrólisis enzimática.

Exp	X_1	X_2	X_3	*ART max obtenido (g/L)*
1	+	+	+	48,74
1a	+	+	+	58,02
2	+	+	-	25,38
3	+	-	+	38,05
4	+	-	-	19,26
5	-	+	+	40,82
6	-	+	-	20,58
7	-	-	+	31,23
8	-	-	-	15,59
8a	-	-	-	15,78

a- réplica

2.6.1. Modelo cinético pseudo - homogéneo para la reacción de hidrólisis enzimática del bagazo.

El mecanismo simplificado pseudo-homogéneo de Michaelis-Menten para determinar la velocidad de producción de ART en el tiempo, parte de que el azúcar se produce de un sustrato soluble hipotético cuya concentración inicial correspondería a la concentración de ART producida finalmente según lo planteado en las referencias ***(González A, 2007, Li Ch. et al., 2004)*.**

Un esquema simplificado del mecanismo de reacción se muestra a continuación:

$$Celulosa(S) \xrightarrow{EG/CBH} Oligosacárido(O) \xrightarrow{BG} Glucosa(G) \qquad (2.30)$$

Donde:

S: Sustrato insoluble, ***O:*** Oligosacárido soluble, ***G:*** Glucosa, ***EG:*** Endoglucanasa, ***CBH:*** Celobiohidrolasa, ***BG:*** β- glucosidasa

El primer paso es la reacción heterogénea entre sustrato insoluble *S* y solución enzimática para producir el oligosacáridos soluble *O* bajo la acción sinergística de *EG* y *CBH*, y se considera como el paso que gobierna la velocidad global de reacción. El segundo paso es la reacción homogénea de los oligosacáridos para producir glucosa *G*, catalizada principalmente por la *BG* y con una velocidad de reacción mucho mayor que la del primer paso.

Si se considera que los oligosacáridos *O* liberados durante la reacción están formados en su mayor proporción por celobiosa, la suma de oligosacáridos y glucosa *(T = O+G)*, representan la fracción de los productos de la reacción que inhiben las enzimas celulasas. Considerando como único efecto inhibitorio, el esquema simplificado de reacción que se reduce a:

$$S \xrightarrow{EG/CBH/BG} T \tag{2.31}$$

El modelo pseudo – homogéneo asume que *T* es producido a partir de un sustrato soluble hipotético cuya concentración durante la reacción corresponde a la diferencia entre la máxima cantidad de *T* producida durante la reacción, (T_∞) y la cantidad de *T* presente en el tiempo *t*. El nuevo sustrato $(T_\infty - T)$ se introduce en los modelos cinéticos de Michaelis-Menten. T_∞ es un nuevo parámetro del modelo cinético para el cual se halla una relación funcional con la concentración inicial de sustrato.

Según ***(Li et al., 2004)***, ***(González, 2007)***, la expresión para determinar la velocidad de reacción de la formación de ART en el tiempo es la siguiente**:**

$$\frac{dT}{dt} = \frac{k\,Eo(T_\infty - T)}{K_M\left[1 + (1/K_I)T\right] + 0{,}9(T_\infty - T)} \tag{2.32}$$

Donde:

T_∞: Representa el máximo valor de T (O+G) alcanzado durante la reacción

$(T_\infty - T)$: Concentración de sustrato hipotético del modelo pseudo-homogéneo.

0,9: Relación entre el peso molecular de una unidad de glucosa en celulosa y el peso molecular de la glucosa.

k: Constante aparente que representa la frecuencia de enlace entre celulosa y celulasa

K_M: Constante aparente de Michaelis - Menten que representa la afinidad entre la celulosa y la celulasa.

K_I: Constante aparente de inhibición competitiva o no competitiva entre celulosa-glucosa y celulasa.

Para un sistema dado los valores de *k* dependen de la eficiencia de contacto entre el sustrato insoluble y la solución de celulasa, de las propiedades del sustrato y condiciones de operación como tipo y tamaño del reactor, mezclado y concentración inicial de sustrato. Los valores de T_∞ dependen de las mismas variables anteriores, especialmente de la concentración inicial de sustrato. Por otro lado se asume que los valores de K_M y K_I son intrínsecos al sistema dado de celulosa y celulasa, y son independientes de las variables de operación descritas previamente.

Aplicando dicha metodología propuesta por ***(Li et al., 2004)*** se grafican los valores de *T(O+G)* (g/L) en el tiempo *(t)* obtenidos al final de la hidrólisis enzimática tomando como base de cálculo 100 Kg de material.

En la figura 2.4 se observa la tendencia de la formación de ART en el tiempo de los experimentos realizados y sus réplicas, apreciándose como tendencia general que la mayor formación de azúcares ocurre en las primeras 5 a 15 horas, pues a partir de allí la formación ocurre de forma más moderada.

Si se analiza el experimento 1-R y 8 se observa como en el 1-R la máxima formación de ART es de aproximadamente 58 g/L, siendo este valor mucho mayor que en el experimento 8 que es de 16 g/L, este comportamiento se debe a que en el 1-R la temperatura a la que se llevó a cabo el experimento fue de 50ºC siendo esta la temperatura de trabajo óptima reportada para esta enzima y en el 8 fue de 38ºC que fue la óptima obtenida por ***(Mesa, 2010)***.

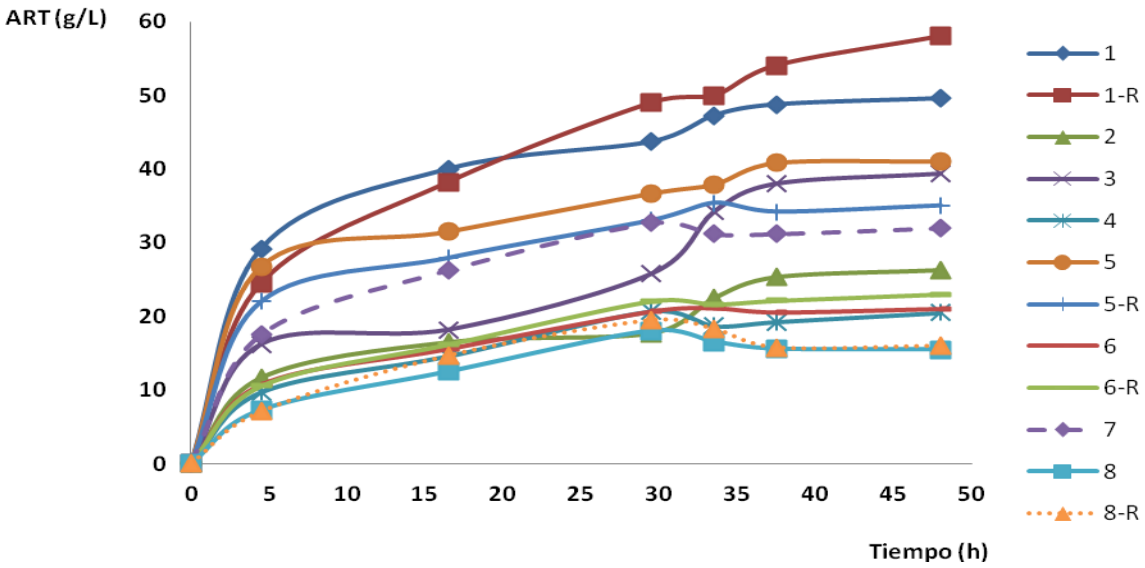


Figura 2.4. Formación de ART experimentales en el tiempo

Si se compara el 1-R con el 2, en el cual se mantienen constantes la temperatura y la concentración de enzima, se observa que a medida que es mayor la concentración de sustrato (1-R) mayor es la formación de ART, manteniéndose el mismo comportamiento en el caso de la concentración de la enzima en los experimentos 1-R y 3 en los cuales se evidencia claramente que a mayor concentración de enzima mayor será la formación de T notando una diferencia marcada de producción de ART de aproximadamente 18 g/L.

Siguiendo la metodología planteada por ***(Li et al., 2004)*** se determinó la T_∞ para los experimentos 1-R, 8 y 2 (anexo 7) a partir de graficar $T\ (O+G)$ en el tiempo. Se tomaron los experimentos 1-R y 2 por representar las condiciones de los extremos de las variables

independientes y el 2 por representar un punto intermedio; lo cual permite que el experimento sea válido para todo el rango de las variables independientes estudiado.

Posteriormente en la figura 2.5 se determina la velocidad inicial $(dT/dt)_{t \rightarrow 0}$ a partir de la curva que muestra la evolución en el tiempo de *T* (g/L).

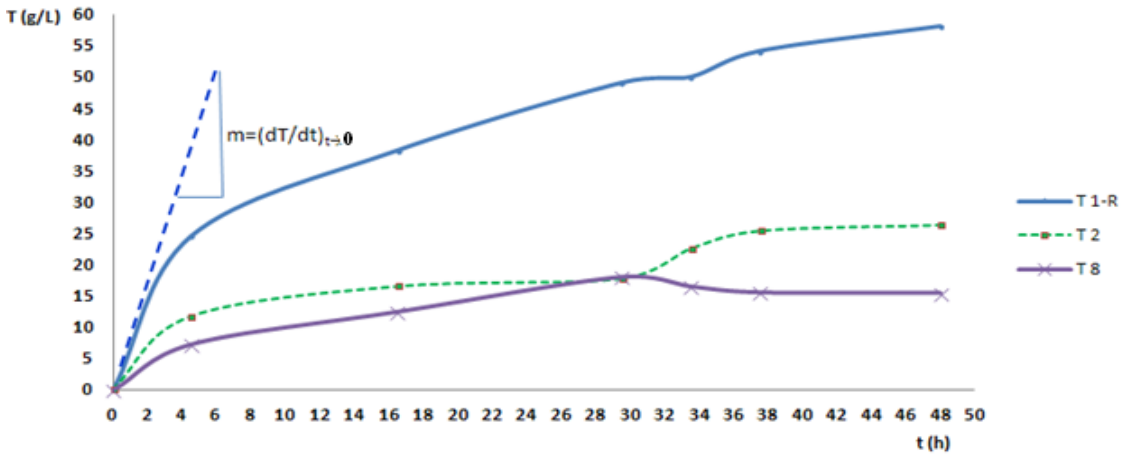


Figura 2.5. Determinación de $(dT/dt)_{t \rightarrow 0}$

En la tabla 2.14 se muestran los resultados obtenidos de la figura anterior para la determinación de la velocidad inicial $(dT/dt)_{t \rightarrow 0}$

Tabla 2.14. Determinación de la velocidad inicial $(dT/dt)_{t \rightarrow 0}$

Experimentos	$(dT/dt)_{t \rightarrow 0}$	$1/(dT/dt)_{t \rightarrow 0}$	T_∞	$1/T_\infty$
1-R	6,25	0,160	58	0,0172
2	3,57	0,280	26	0,0385
8	2,1	0,476	16	0,0625

A partir de los resultados obtenidos en la tabla anterior se grafica $1/(dT/dt)_{t \rightarrow 0}$ vs $1/T_\infty$, en la misma se determina en intercepto y la pendiente de dicha recta obteniéndose así los valores de K_M y k.

Pendiente = K_M/kEo

Intercepto = $0,9/kEo$

K_M=217,49 g/L

k= 0,735 h^{-1}

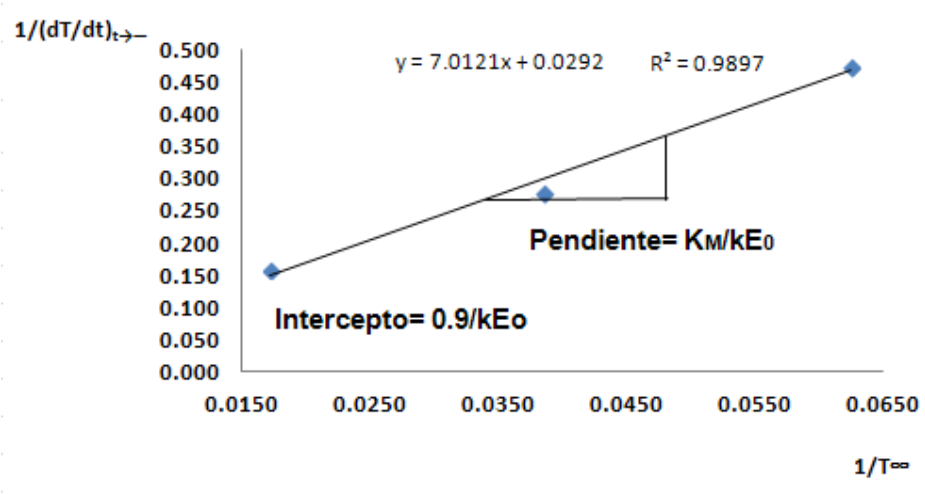


Figura 2.6. Determinación de k y K_M

Análisis de la constante de Michaelis-Menten obtenida (K_M).

La máxima concentración de sustrato que se utilizó fue de 100 g/L, esto quiere decir la mayor parte de los centros activos del complejo enzima-sustrato no están ocupados. Esto se debe a la presencia en el sustrato de lignina, que actúa como barrera entre el sustrato y la enzima. En reacciones enzimáticas en general, ***(Lehninger, 1988)*** plantea que cuando [S] << K_M, la velocidad de reacción es de primer orden con respecto al sustrato, aspecto que fue asumido en el desarrollo del presente modelo y da una medida de la adecuación del mismo.

Determinación de K_I (Constante de inhibición)

Para determinar la constante de inhibición K_I, se integra la ecuación 2.33 bajo las condiciones iniciales y finales *(T = To en t =0 y T = T en t = t, respectivamente)* obteniendo la siguiente ecuación:

$$\frac{t}{0{,}9\,(T-T_0)} = \beta \frac{\ln\left[(T\infty - T_0)/(T\infty - T)\right]}{0{,}9\,(T-T_0)} - \gamma \qquad (2.33)$$

o $Y = \beta X - \gamma$, donde

$$\beta = \frac{K_M}{kE_0}\frac{1}{K_I}T_\infty + \frac{K_M}{kE_0} \qquad (2.34)$$

$$\gamma = \frac{1}{0{,}9}\frac{K_M}{kE_0}\frac{1}{K_I} - \frac{1}{kE_0} \qquad (2.35)$$

$$Y \equiv \frac{t}{0{,}9(T - T_0)} \tag{2.36}$$

$$X \equiv \frac{\ln[(T_\infty - T_0)/(T_\infty - T)]}{0{,}9\,(T - T_0)} \tag{2.37}$$

Se sustituyeron los valores de T (g/L) en el tiempo mostrado en el anexo 8 correspondientes a los experimentos 1-R y 8 en las ecuaciones 2.36 y 2.37 para calcular los valores de *X* y *Y*, los cuales satisfacen la ecuación de una línea recta.

Para determinar un simple valor razonable de K_I se trazan líneas rectas de *X* vs *Y* para los experimentos 1-R y 8 hasta obtener un intercepto que satisfaga simultáneamente las ecuaciones 2.34 y 2.35 para cada valor de concentración inicial de sustrato.

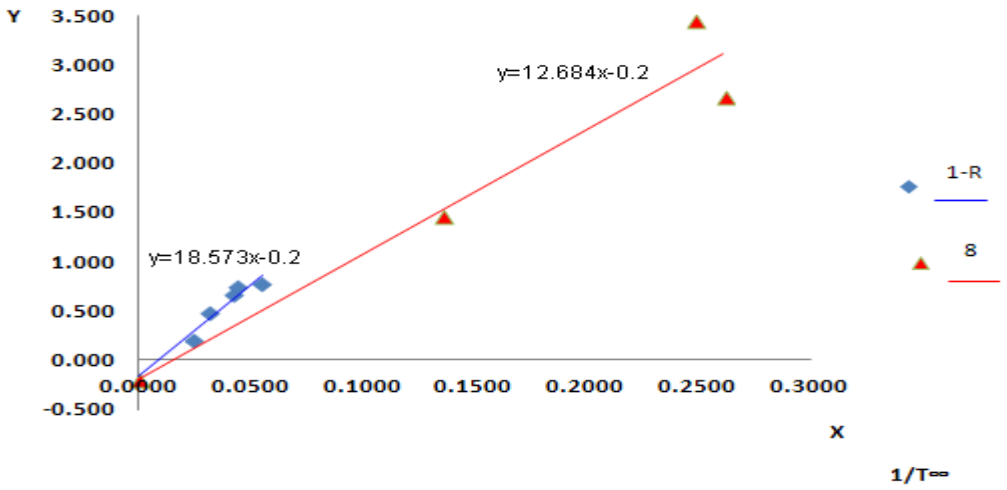


Figura 2.7. Determinación de β y γ para K_I

Los resultados obtenidos son:

β = 18,57

γ = - 0,2

K_I = 32,64 g/L

Se asume que los valores de K_M y K_I son intrínsecos del sistema de celulosa y celulasa dado y que son independientes de las variables descritas anteriormente.

Determinación de K (Constante de equilibrio)

Según el modelo planteado en la metodología reportada por ***(Li et al., 2004)*** de G (g/L) vs T (g/L) se determinaron para el caso en cuestión los valores de *G* (g/L) - *T* (g/L) los cuales se

presentan graficados en el anexo 9, encontrando un modelo en el cual la pendiente es:

$$Pendiente = \frac{K}{K+1}$$

El valor de la constante de equilibrio, K, obtenido es de 3,35.

Después de calculados cada uno de los parámetros anteriores se sustituye en la ecuación 2.32 expresión general del modelo y se determina así la expresión de velocidad de reacción de la formación de ART en el tiempo siendo esta la siguiente:

$$\frac{dT}{dt} = \frac{0{,}735 \cdot 42{,}2\,(58-T)}{217{,}49\,[1+(1/32{,}6)T]+0{,}9(58-T)} \qquad (2.38)$$

En la etapa de hidrólisis enzimática se analizó el comportamiento de la velocidad de formación de ART en función de la concentración de ART y el tiempo.

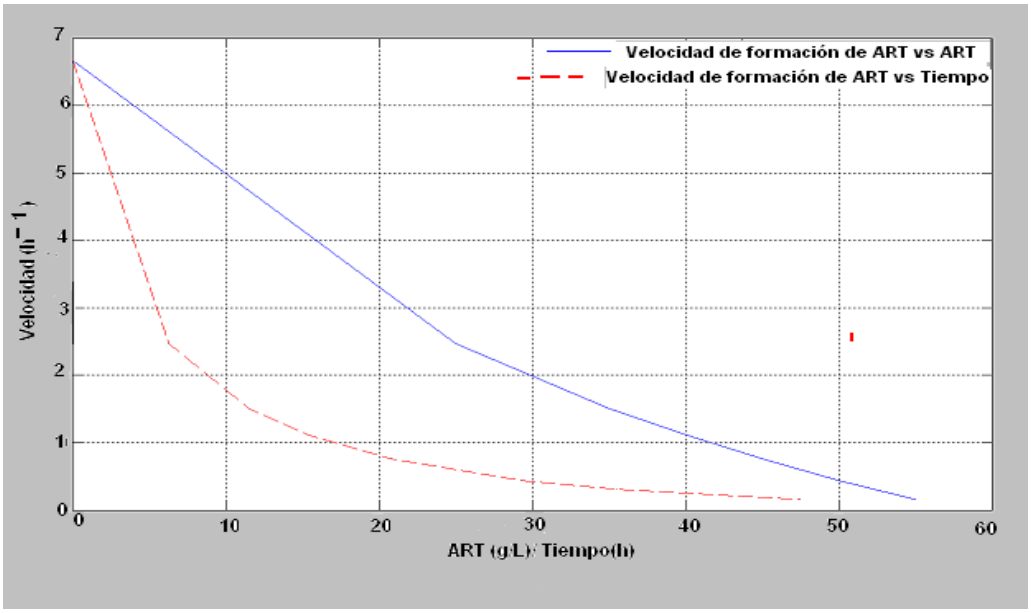


Figura 2.8. Dependencia de la concentración de ART y el tiempo en la velocidad de formación de ART.

Se observa una disminución en la velocidad de producción de ART a medida que transcurre el tiempo, esta disminución no es lineal y se corresponde con lo planteado por ***(González, 2007)*** que entre los factores que llevan al decrecimiento de la velocidad de hidrólisis enzimática conforme la reacción progresa se encuentra la baja reactividad del sustrato por un alto contenido de lignina, aspecto que aún se está trabajando, pero que ya se han obtenido

resultados alentadores por ***(Pérez, 2013)***, que demostró que luego del segundo pretratamiento pueden oscilar entre 12,78 y 15,98 %, referidos al bagazo inicial.

2.6.2. Cálculo del tiempo de reacción química para la etapa de hidrólisis enzimática.

Para el cálculo del tiempo real en que ocurre la reacción de hidrólisis formándose los azúcares reductores, a partir de lo explicado previamente y del modelo pseudo-homogéneo desarrollado, para el experimento 1-R se plantea la siguiente expresión:

$$t = \int_{To}^{T} \frac{K_M \left[1 + \left(\frac{1}{K_I}\right) T\right] + 0{,}9\ (T\infty - T)}{k\ Eo\ (T\infty - T)} dT \qquad (2.39)$$

Donde t está en h; To = 1,53 g/L, T = 52,32 g/L, KM = 217,49 g/L, K_I = 32,6 g/L, T∞=58 g/L, k =0,735 h^{-1}, Eo= 42,2 g/L

Para el modelo desarrollado se obtienen los valores de tiempo transcurrido, pero para el diseño de la etapa se necesita establecer un compromiso entre los ART a obtener en el hidrolizado y el tiempo que transcurre, por ejemplo para un tiempo de 48 h se obtienen 58 g/L, sin embargo para un tiempo de 35,31 h se obtienen 52,32 g/L, o sea que en 12,68 h menos se obtienen solo 5,68 g/L menos, así se está evitando una espera de 12,69 h.

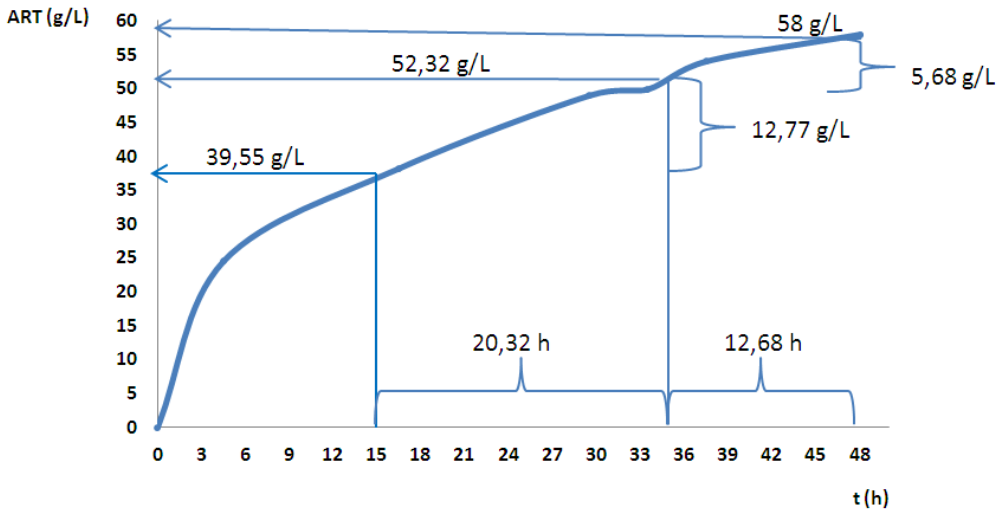


Figura 2.9. Análisis de la relación ART obtenido y tiempo transcurrido en la hidrólisis enzimática para el experimento 1-R.

Si se comparan los ART obtenidos a las 15 h que son 39,55 g/L, se puede apreciar que con respecto a las 35,31 h son 20,32 h menos de espera que corresponde, solo a 12,77 g/L menos. Esto será abordado con más detalle con aspectos económicos en el siguiente capítulo en busca del valor de tiempo óptimo de hidrólisis enzimática a emplear.

Validación del modelo obtenido para la hidrólisis enzimática

Para hacer un análisis de la adecuación del modelo se hizo un análisis de comparación de desviaciones típicas a partir de los datos mostrados en la siguiente tabla de tiempos experimentales y tiempos obtenidos con el modelo. Dicho análisis se hizo con el Software *Statgraphics 5.0,* demostrando que el modelo es adecuado como se muestra en el anexo 10.

Tabla 2.15. Tiempo experimental y obtenido con el modelo desarrollado

ART exp (g/L)	***t exp (h)***	***t modelo (h)***
32,3	10	9,615
43,5	20	18,68
47,2	25	23,74
49,5	30	27,98
52,32	35	35,31

2.7. Prefermentación

La etapa de prefermentación tiene como objetivo fundamental la producción de la biomasa que posteriormente será en la fermentación la encargada de convertir los azúcares fermentables en etanol.

Los balances de masa de esta etapa están descritos por las siguientes ecuaciones diferenciales que han sido empleadas por ***(Fabelo, 1998)***, ***(Nielsen et al., 2003)*** y aplicados por el autor en ***(Albernas et al., 2012c)*** entre otros:

$$\text{Biomasa:} \quad \frac{dX}{dt} = \mu\ X\ - \upsilon\ \ X \tag{2.40}$$

$$\text{Sustrato}: \frac{dS}{dt} = -\frac{\mu\ X}{Yx} \tag{2.41}$$

$$\text{Biomasa no activa} = \frac{dX^{muerte}}{dt} = \upsilon\ \ X \tag{2.42}$$

$$\text{Producto } (\text{Etanol}) = \frac{dE}{dt} = \frac{\mu\ X}{Ye} \tag{2.43}$$

$$\text{Con } \mu = \mu_{max,} \frac{S}{ks + S} \tag{2.44}$$

Donde, (2.40) – (2.42) y (2.44) se describen para la operación de prefermentación, mientras que (2.43) para fermentación, debido a que la primera operación sólo produce biomasa.

X es la concentración de biomasa (Kg/m^3), *S* es la concentración de sustrato (Kg/m^3), X^{muerte} es la concentración de biomasa no activa (Kg/m^3) y *E* es la concentración de etanol (Kg/m^3), μ es la velocidad específica de crecimiento. Todas estas son variables del problema, *u* representa la velocidad de muerte de los microorganismos, *Ye* es el coeficiente de rendimiento de etanol y *ks* es una constante de saturación del sustrato. Esos son parámetros del modelo. *Yx* es el rendimiento de biomasa y es una función de los sustratos que se utilizan en la alimentación al prefermentador para los fermentadores y una constante para la operación de fermentación alcohólica.

2.7.1. Fermentación

En la etapa de fermentación alcohólica como su nombre lo indica es donde se convierten los azúcares fermentables en etanol.

Los modelos que describen esta etapa son los mismos explicados en las ecuaciones (2.40 – 2.44), pero ajustadas a cada caso particular de esta etapa.

Los sustratos a emplear son el hidrolizado de bagazo y la miel final del proceso azucarero. Para el proceso en cuestión, el hidrolizado de bagazo que presenta una concentración entre 16 y 58 g/L *(según los resultados experimentales)* y la miel final contiene 520 g/L de ART ***(Feijoó, 2011, Albernas et al., 2012c)***.

Hasta aquí se ha aplicado la primera parte del procedimiento de síntesis y diseño óptimo de plantas discontinuas al proceso de obtención de bioetanol que se estudia, lo que ha permitido obtener la información y determinar los parámetros necesarios para la modelación de las etapas del proceso, aspecto fundamental para el posterior diseño óptimo. La aplicación del procedimiento continúa en el siguiente capítulo con los aspectos referentes al planteamiento de

la superestructura, la definición de las variables a optimizar, el planteamiento del modelo global de síntesis y diseño óptimo de la planta con las restricciones a tener en cuenta. Se demostrará como la optimización del modelo permitirá construir el diagrama de Gantt de la opción óptima y determinar la presencia o no de tiempos de espera en el proceso. Como parte también del procedimiento se realizará un análisis de los resultados obtenidos con sus respectivas evaluaciones económicas.

2.8. Conclusiones Parciales

1. La aplicación del procedimiento a las etapas del proceso estudiado permitió obtener la información necesaria y determinar los parámetros para la modelación de las mismas, lo cual es un aspecto fundamental para el posterior diseño óptimo.
2. En el proceso de obtención de etanol a partir de hidrolizado de bagazo y miel, la regla de transferencia que mejor se ajusta es la de cero espera (ZW), debido a la necesidad de garantizar la calidad en las dos etapas microbiológicas que tiene el proceso, la prefermentación y fermentación alcohólica, así como la hidrólisis enzimática que como sustratos azucarados tienden a descomponerse en el tiempo.
3. La determinación del modelo de expresión de velocidad de la liberación de xilosa en la etapa de pretratamiento ácido presenta un orden de reacción de 4,63 y el pretratamiento básico con respecto a la liberación de la lignina presenta un orden de reacción de 0,0464.
4. El experimento que mejores condiciones presenta en la etapa de hidrólisis enzimática es el experimento 1-R con la mayor producción de ART en el tiempo que es de 58 g/L con una concentración máxima de enzima y sustrato de 0,31 ml/g y 100 g/L respectivamente.
5. El valor de la constante de Michaelis – Menten para este complejo enzima sustrato es elevado (K_M=217,49 g/L) respecto a la máxima concentración de sustrato que se utilizó que fue de 100 g/L, lo que demuestra que la mayor parte de los centros activos del complejo enzima-sustrato no están ocupados, debido a la presencia de lignina en el material a hidrolizar, que actúa como barrera.

CAPÍTULO 3. SUPERESTRUCTURA PARA LA SÍNTESIS Y DISEÑO ÓPTIMO DE UNA PLANTA DE BIOETANOL EMPLEANDO HIDROLIZADO DE BAGAZO

CAPÍTULO 3. SUPERESTRUCTURA PARA LA SÍNTESIS Y DISEÑO ÓPTIMO DE UNA PLANTA DE BIOETANOL EMPLEANDO HIDROLIZADO DE BAGAZO.

3.1. Formulación del modelo global y la superestructura.

Siguiendo con el procedimiento propuesto, se realiza la formulación de la superestructura del proceso, que es la metodología de resolución que se aplicará en el presente trabajo, de acuerdo a lo planteado por ***(Corsano, 2005)***. Este enfoque contempla en forma esquemática todas las posibles configuraciones de una planta discontinua en un mismo modelo e incluye características de cada una de las etapas, mediante la formulación de los modelos, ya sean fenomenológicos o estadísticos y factores de tamaños de las etapas, lo cual permitirá realizar la síntesis y el diseño óptimo del proceso de obtención de bioetanol empleando hidrolizado de bagazo minimizando el costo de producción.

El producto principal de estas operaciones como se conoce es el etanol y se debe satisfacer una demanda *Q* de 500 HL/d de etanol en el horizonte de tiempo *HT* de 1 año.

Para el procesamiento de las etapas se requieren *p* operaciones. Cada operación se completa sobre ciertas etapas *j*. Para cada una de las operaciones de producción *p* se dispone de una cota superior *Cp* sobre el número de etapas a contemplar para esta operación. De este modo se permite que para cada operación se pueda variar el número de etapas a considerar, por lo tanto para cada operación *p* se dispone de un conjunto de etapas que varían entre 1 y *Cp*, cuya solución debe ser determinada como solución al problema de optimización.

Para cada operación *p* se definen alternativas *ap = 1,…, Ap*. Cada una de las alternativas *ap* existentes en la operación *p*, debe ser caracterizada, esto implica definir los siguientes elementos:

- El número de etapas a incluir en la alternativa.
- La última etapa incluida en la alternativa (dato básico para permitir la conexión entre operaciones sucesivas)
- El número de unidades duplicadas en fase y fuera de fase para cada una de las etapas incluidas en la alternativa.

Una vez definidos estos elementos se plantea la superestructura para la programación no lineal *(NLP)* la cual es definida por el diseñador de acuerdo a su experiencia sobre el proceso en cuestión. En el Anexo 11 se ejemplifica como se obtiene la misma siguiendo la metodología

propuesta por ***(Corsano et al., 2006a)*** y aplicada en ***(Corsano et al., 2007a)***; dicho anexo muestra el caso de una cierta operación que dispone de *Cp = 2* etapas, lo cual indica que cualquier alternativa que se use en esta operación puede tener a lo sumo 2 etapas. Se propone que para este ejemplo se tengan en cuenta *ap = 4* alternativas.

La primera alternativa incluye una sola unidad, la segunda ha agregado una unidad en serie, la tercera alternativa emplea unidades duplicadas en fase en la primera etapa y la cuarta y última propuesta emplea unidades duplicadas fuera de fase en la primera etapa.

Las etapas *jpa* existentes en la alternativa *ap* de la operación *p* pueden variar entre *1 y Cp*. Para cada alternativa *ap*, el número de etapas está predeterminado. Cada una de estas etapas dispone de opciones estructurales a partir de la duplicación de las unidades incluidas en la misma. Estas opciones están predeterminadas en cada alternativa *ap*.

Una opción de configuración de la operación es la duplicación de etapas en serie. Se parte de que existe un determinado tiempo de ciclo que es una variable del problema para esa operación que corresponde al mayor de los tiempos de todas las etapas involucradas en la misma, por lo tanto todas las unidades que requieren de un tiempo menor de operación presentan un tiempo ocioso o de espera.

Otra opción de configuración es introducir unidades en paralelo fuera de fase en la etapa que se alcanza el tiempo de ciclo limitante, con lo cual se reduce el tiempo del ciclo limitante, y como operan desfasadas permiten reducir el tiempo que media entre dos lotes sucesivos, con lo cual a su vez disminuye la dimensión del resto de las unidades, al tener menor tiempo de espera. Las unidades duplicadas también pueden presentar la opción de ser en fase como se abordó en el Capítulo 1.

Una vez explicada la estrategia a seguir se presenta el siguiente modelo general que permite optimizar el diseño de las etapas en las operaciones, en este caso del proceso de obtención de etanol, minimizando el costo. La función objetivo tiene en cuenta los costos de las unidades involucradas en cada una de las operaciones, así como los costos de operación de cada una.

$$Min \sum_{p=1}^{P} \sum_{ap=1}^{Ap} \sum_{j_{pa} \in ap} \alpha_p M_{paj} G_{paj} V_{paj}^{\beta p} + OC \qquad (3.1)$$

Donde V_{paj} es el tamaño de la unidad *j* (volumen) en la alternativa *a* para la operación *p*.

Los volúmenes de las diferentes unidades se relacionarán en la ecuación 3.1, a través de las ecuaciones de diseño y los modelos que describen cada una de las etapas ya sean fenomenológicos o estadísticos.

El costo de las unidades se calculan a partir de los coeficientes α_p y β_p que se utilizan en este tipo de problemas ***(Biegler et al., 1998)***; ***(Seider et al., 2003)***; ***(Corsano, 2005)***, donde α_p es el costo de inversión del equipo y β_p es el exponente de costo para el mismo. Estos coeficientes se suponen iguales para las etapas de todas las alternativas dentro de una operación.

M_{paj} y G_{paj} corresponden al número de unidades duplicadas fuera de fase y en fase respectivamente, para la etapa *j* en la alternativa *a* para la operación *p*.

OC representan los costos operativos que dependen de cómo se desarrolle la operación.

En la expresión anterior se consideran todas las etapas *j* de todas las alternativas existentes para la operación *p*.

La alternativa óptima se identifica en la solución como aquella que tiene el tamaño de sus unidades distinto de cero.

En el Anexo 11 se muestran además los valores de *M* y *G* para las alternativas *ap =3* y *ap = 4*.

3.2. Restricciones del modelo

1. Se debe cubrir la demanda requerida, para lo cual se trabaja con la velocidad de producción PR que como lo abordaron ***(Albernas et al., 2011a)***, viene dada por:

$$PR = \frac{Q}{HT} \tag{3.2}$$

2. **En la última etapa de la última operación se obtiene el producto final.** La suma de lo producido a través de todas las alternativas debe cumplir con los requisitos establecidos para la planta.

$$\sum_{a_p \in P\,última} PR_{última} \geq PR \tag{3.3}$$

Donde: $p_{última}$ corresponde a la última operación.

Para esta operación se suman las producciones $PR_{última}$ en cada una de las alternativas disponibles, las cuales vienen dadas por:

$$PR_{última}\ a = \frac{QP_{última}}{TC} \tag{3.4}$$

$Q_{última}$ corresponde a la cantidad producida en la alternativa a_p en la última operación, *TC* representa el tiempo de ciclo de la planta.

El modelo incluye todas las alternativas simultáneamente y la función objetivo conducirá a que se seleccione solo la óptima. Para esa alternativa el TC tendrá sentido físico, mientras que para las restantes carecerá de sentido.

El total producido debe ser al menos igual al requerimiento de la planta y la cantidad a producir será justo PR, para tratar de minimizar los costos y se alcanzará usando una sola de las alternativas en la operación $p_{última}$.

El tiempo de ciclo de la planta teniendo en cuenta que se adopta la política de transferencia sin espera (ZW), está determinado por el mayor de todos los tiempos requeridos en las etapas utilizadas en la planta.

T_{paj} es el tiempo de operación de la unidad de la etapa *j* para la alternativa *a* en la operación *p*. Este valor es una variable de operación y es calculado del modelo que describe esa operación como sigue:

$$TC \geq \frac{Tpaj}{Mpaj} \qquad \forall p = 1,...,P; \;\; \forall a_p \in p; \;\; \forall j_{pa} \in a_p \tag{3.5}$$

Donde M_{paj} corresponde al número de unidades duplicadas fuera de fase para la etapa *j* en la alternativa *a* para la operación *p*.

3. Balances de conexión entre etapas.

Los balances de conexión deben establecerse entre etapas sucesivas de cada alternativa de una operación. Sea B_{paj}^{in} y B_{paj}^{out} el volumen del lote que entra y que sale a cada unidad de la etapa *jpa* en la operación *p*, se tiene que:

$$B_{paj}^{in} = B_{pa,j-1}^{out} \qquad \forall p = 1,...,P; \;\; \forall a_p \in p; \;\; \forall j_{pa} \in a_p; \;\; j_{pa} \geq 2 \tag{3.6}$$

En caso de manejar varios materiales, este tipo de restricción de conexión debe establecerse para cada uno de ellos.

4. Balances de conexión entre operaciones.

Para asegurar la conexión entre operaciones sucesivas se debe poner en contacto la última etapa de una operación con la primera de la operación posterior como sigue:

$$\sum_{ap \in p} B^{out}_{paj_{last}} = \sum_{ap \in p+1} B^{in}_{p+1,a1} \qquad (3.7)$$

Esto indica que el total obtenido en la última etapa $j_{última}$ de todas las alternativas de la operación p, debe ser igual a todo el material que ingresa a la primera etapa de la operación siguiente.

Los valores de *Bpaj* y *Tpaj* utilizados deben ser caracterizados a través de ecuaciones apropiadas.

5. **Número de equipos por etapas.**

Como parte de la definición de la superestructura por etapas, el diseñador propone varias alternativas que contemplan un número determinado de equipos, lo cual sirve como cota al modelo.

6. **Capacidades mínimas y máximas de los equipos**

Las capacidades mínimas y máximas posibles de los equipos son un elemento que se establece también como cotas, de acuerdo a resultados de estudios previos y de equipos similares instalados a nivel industrial.

Como variables respuestas al modelo global se obtendrán:

- Tiempo del ciclo limitante
- Tiempo final de cada operación
- Costo total de producción anualizado
- Configuración óptima de las operaciones
    - Número de equipos en cada operación
    - Volumen de los equipos

3.3. Modelo de superestructura para las operaciones de pretratamiento ácido, básico e hidrólisis enzimática.

Para el análisis de la superestructura de las etapas de pretratamiento e hidrólisis enzimática se asume que no existe dificultad con la entrega de la materia prima fundamental *(bagazo)*, o sea

no hay tiempos de espera referidos a la materia prima, por lo que no se considera la logística, ni la incertidumbre en la formulación del problema.

Para plantear el modelo de superestructura de las etapas de pretratamiento e hidrólisis enzimática se aplica el concepto de factor de tamaño asociado para cada una de las etapas.

Las cantidades de entrada en cada etapa se toman de los balances de masa mostrados en el anexo 4, para el cual se toma como producto final, la cantidad de hidrolizado producido, debido a que este es el producto de las secciones del procesamiento en general del bagazo y que posteriormente se emplea en la etapa de fermentación, el mismo tiene un valor de 1377497,87 Kg/d.

Tabla 3.1. Factores de tamaño de las etapas de pretratamiento e hidrólisis enzimática.

Etapa	***Flujo entrada a etapa (m^3/d)***	***SF_j (m^3/Kg)***
Pretratamiento ácido	2290,86	$1{,}66 \cdot 10^{-3}$
Pretratamiento básico	1319,00	$9{,}58 \cdot 10^{-4}$
Hidrólisis enzimática	3303,60	$2{,}39 \cdot 10^{-3}$

Teniendo estos factores de tamaño, para el cálculo de los volúmenes de los equipos se calcula emplea la ecuación que relaciona el factor de tamaño con el tamaño del lote.

$$V_j = SF_j \cdot TB_i \tag{3.8}$$

Donde el tamaño del lote *(TB_i)* se determina a partir de la relación determinada de los balances, que existe entre el hidrolizado enzimático y el bagazo inicial empleado *(5,28)*, afectado por el tiempo del ciclo de esas tres operaciones.

$$TB_i = 5{,}28 \cdot Bagazo_{inicial} \cdot TC_i \tag{3.9}$$

El tiempo del ciclo para estas tres operaciones se calcula teniendo en cuenta que son operaciones que operan en paralelo fuera de fase, como se abordó en el capítulo 1, como sigue:

$$TC = \max_{j=1..M} \left\{ \tau_j \Big/ NP_j \right\} \tag{3.10}$$

Donde τ_j es el tiempo de procesamiento en la etapa *j*, NP_j, *j = 1..M* etapas.

Para la determinación de los tiempos de procesamiento se tuvo en cuentas los tiempos involucrados en las diferentes operaciones de cada proceso, tomados a partir de estimaciones de los resultados de laboratorio, combinado con la experiencia de equipos con características similares. Para el caso del tiempo de reacción en los pretratamientos se emplean las ecuaciones de cálculo de tiempo a partir de los modelos de las expresiones de velocidad de los componentes de interés como se explicó en el capítulo 2 y para el caso de la hidrólisis enzimática se calculó también a partir de los resultados experimentales.

Tabla 3.2. Tiempos involucrados en las operaciones de de pretratamiento e hidrólisis enzimática

Operación	***Hidrólisis ácida (min)***	***Hidrólisis básica (min)***	***Hidrólisis enzimática (hr)***
Tiempo Carga	45	45	3
Tiempo Calentamiento	35	40	
Tiempo Reacción	12,46 *(Ecuación 2.14)*	0,33 *(Ecuación 2.29)*	*(Ecuación 2.39)*
Tiempo Enfriamiento	20	35	2
Tiempo Descarga	45	45	

Es importante aclarar que para el caso de la hidrólisis enzimática se aplica la estrategia de cargar y calentar de manera simultánea así como enfriar y descargar.

3.4. Modelo de superestructura para las operaciones de prefermentación y fermentación de etanol.

Como se explicó anteriormente, la fermentación para la producción de bioetanol consta de dos operaciones que son fermentación de biomasa o prefermentación y fermentación de etanol, ambas etapas fueron explicadas con detalles en el capítulo 2.

En todas las etapas de las dos operaciones puede agregarse una alimentación extra a la proveniente de la etapa anterior que consiste en una mezcla de sustratos azucarados formados por miel final, hidrolizado de bagazo y agua que se puede emplear para la dilución de la miel. Los balances de masa de esta etapa fueron descritos anteriormente por las ecuaciones (2.40-2.44).

El modelo contiene además todas las restricciones presentadas anteriormente. El balance de sustrato entre dos etapas sucesivas está expresado por la cantidad de sustrato proveniente de la etapa anterior más la cantidad de sustrato que proviene de la alimentación a esa unidad:

$$V_{paj}\, S^{in}_{paj} = \sum_{f} SF_f\, f_{paj} + V_{pa,\,j-1}\, S^{out}_{pa,\,j-1} \qquad \forall p = 4,5;\ \forall a \in A_p;\ \forall j \geq 2 \tag{3.11}$$

Donde S^{in}_{paj} representa la concentración inicial de sustrato (Kg/m^3) de la etapa *j* de la alternativa *a* de la operación *p*, *f* los distintos materiales (m^3) que constituyen la alimentación para la etapa *j* y que para el caso en cuestión se consideran f = miel e hidrolizado de bagazo y SF_f es la concentración de sustrato de cada alimentación y se fija en los valores: SF_{miel} = 520 Kg/m^3 y $SF_{hidrolizado}$ es la concentración de hidrolizado que se determine emplear (Kg/m^3)

$S^{out}_{pa,\,j-1}$ representa la concentración final de sustrato (Kg/m^3) en la etapa *j-1* de la alternativa *a* en la operación *p*, mientras que $V_{pa,\,j-1}$ es el volumen (m^3) de la unidad de la etapa *j-1*.

De manera similar, los balances de interconexiones entre etapas y operaciones para los elementos restantes (biomasa, biomasa no activa y etanol) son descritos.

Como se consideran alimentaciones variables, los volúmenes se plantean de la siguiente forma:

$$V_{paj} = \sum_{f} f_{paj} + V_{pa,\,j-1} \qquad \forall p = 4,5;\ \forall a \in A_p;\ \forall j \geq 2 \tag{3.12}$$

Como se planteó en el modelo global, el objetivo es minimizar los costos totales anualizados, los cuales se plantean como costos de inversión anualizado sumado a un costo operativo (dado por el costo de los sustratos, nutrientes y demás materiales involucrados) y está en correspondencia con ***(Seider et al., 2003)***.

$$Min\left\{ C_{ann}\, CCF \sum_{p=1}^{P} \sum_{ap=1}^{Ap} \sum_{j_{pa} \in ap} \alpha_p M_{paj} G_{paj} V_{paj}^{\beta p} + \frac{HT}{TC} \sum_{p=1}^{P} \sum_{ap=1}^{Ap} \sum_{j_{pa} \in ap} \sum_{f} C_f\, f_{paj} \right\} \tag{3.13}$$

Donde, *Cann* es una constante que anualiza el costo de inversión, CCF representa la depreciación de los equipos y *Cf* representa el costo por m^3 de material involucrado *f* utilizado en la alimentación al equipo *j* de la alternativa *ap*. HT es el horizonte de tiempo *(1 año)* el cual se divide por el tiempo de ciclo TC para expresar este costo anual.

Los valores de los exponentes de costo α y *β* fueron tomados de la tabla 16.32 de ***(Nielsen et al., 2003)*** donde los volúmenes de las ecuaciones se expresan en las unidades que se presentan en la siguiente tabla.

Tabla 3.3. Valores de los exponentes de costo de los principales equipos.

Equipo	*Coeficiente (β)*	*Coeficiente (α)*	*Unidad del Volumen*
Reactor hidrólisis ácida	0,41	32200	pie^3
Reactor hidrólisis básica	0,41	32200	pie^3
Reactor hidrólisis enzimática	0,72	14	gal

Estos valores son actualizados mediante el índice de actualización reportado por la revista *Chemical Engineering* de los años 2010 y 2012.

Tabla 3.4. Valores de los índices de actualización anuales.

Año	*Índice*	*Referencia*
2010	550,8	***(Chemical-Engineering, 2012)***
2012	584,6	***(Chemical-Engineering, 2013)***

3.5. Superestructura para las operaciones de pretratamiento ácido, básico e hidrólisis enzimática.

La superestructura para las operaciones de pretratamiento ácido, básico e hidrólisis enzimática, se basa en lo explicado anteriormente, se trata de tres operaciones (p = 3), en el cual el número de equipos a instalar se toma de experiencias a partir de cálculos en trabajos anteriores al no contar con una planta instalada que presente esas operaciones.

Para la primera operación, pretratamiento ácido (p = 1), se propone una etapa (C_1 = 1), por lo que cualquier alternativa puede tener a lo sumo una etapa. En el anexo 12.1 se incluyen tres alternativas (a_1= 3) que se tienen en cuenta en esta etapa. En la primera se presenta la triplicación en paralelo fuera de fase de esta etapa, en la segunda se presentan cuatro equipos en paralelo fuera de fase de esta etapa y en la tercera se presentan cinco equipos operando de la misma forma.

La segunda operación, pretratamiento básico (p = 2), se propone una etapa (C_2 = 1), por lo que cualquier alternativa puede tener a lo sumo una etapa. En el anexo 12.2 se incluyen tres alternativas (a_2= 3) que se tienen en cuenta en esta etapa. En la primera se presentan seis equipos en paralelo fuera de fase de esta etapa, en la segunda se presentan ocho equipos en

paralelo fuera de fase de esta etapa y en la tercera se presentan diez equipos operando de la misma forma.

La tercera operación, hidrólisis enzimática (p = 3), el número de equipos se propone elevado dado al tiempo de procesamiento de esta etapa, se propone una etapa (C_3 = 1), por lo que cualquier alternativa puede tener a lo sumo una etapa. En el anexo 12.3 se incluyen tres alternativas (a_3= 3) que se tienen en cuenta en esta etapa. En la primera se presentan 28 equipos en paralelo fuera de fase de esta etapa, en la segunda se presentan 30 equipos en paralelo fuera de fase de esta etapa y en la tercera se presentan 32 equipos operando de la misma forma.

3.6. Superestructura para las operaciones de prefermentación y fermentación.

La superestructura para las operaciones de prefermentación y fermentación se basa en lo explicado anteriormente, se trata de dos operaciones que siguen luego de las anteriores (p = 4, 5).

Para proponer el número de etapas a tener en cuenta en la superestructura se toma como referencia instalaciones reales productoras de etanol del país como Alcoholes Finos de Caña SA. ALFICSA, la cual produce 900 HL/d de alcohol extrafino a partir de miel final como lo refieren ***(Albernas et al., 2010b)***, ***(Albernas et al., 2012d)*** y la destilería Santa Fé aledaña a la fábrica de azúcar Heriberto Duquesne que tal como lo apunta ***(Feijoó, 2011)*** produce 500 HL/d de etanol a partir de miel final y jugo de los filtros.

ALFICSA cuenta con una disposición de 2 prefermentadores (de los cuales solo funciona uno) con una capacidad de 210 m^3 y 10 fermentadores de 280 m^3 cada uno operando en paralelo fuera de fase

Santa Fé cuenta con 3 prefermentadores de 15 m^3 cada uno y 11 fermentadores de 100 m^3 cada uno.

Para la operación de prefermentación (p = 4), se propone una etapa (C_4 = 1), por lo que cualquier alternativa puede tener a lo sumo una etapa. En el anexo 12.4 se incluyen tres alternativas (a_4= 3) que se tienen en cuenta en esta etapa. En la primera hay una sola etapa, mientras que en la segunda es la duplicación en paralelo fuera de fase de esta etapa y la tercera es la triplicación en paralelo fuera de fase de esta etapa.

Para la operación de fermentación (p = 5), se consideran tres alternativas (a_5 = 3) de una sola etapa (C_5 = 1), como se muestra en el anexo 12.5. En este caso, la primera alternativa consiste en colocar 8 unidades en paralelo fuera de fase de esta etapa, la segunda alternativa consiste en colocar 10 unidades en paralelo fuera de fase de esta etapa y la última consiste en colocar 12 unidades en paralelo fuera de fase de esta etapa.

La tabla 3.5 describe los elementos de cada una de las alternativas para ambas operaciones. Se indica el número de unidades duplicadas en fase *(G)* y fuera de fase *(M)* de cada una de las etapas que componen cada alternativa; además se indica la última etapa de cada alternativa, dato que se necesita para los balances entre etapas y en el caso de la última para determinar la producción del proceso.

Tabla 3.5. Características de la superestructura para las etapas.

	Pretrat ácido	***Pretrat básico***	***Hidrólisis Enzimática***	***Prefermentación***	***Fermentación***
	Etapa 1	***Etapa 1***	***Etapa 1***	***Etapa 1***	***Etapa 1***
Alternativa 1	M = 3 G = 1	M = 6 G = 1	M = 28 G = 1	M = 1 G = 1	M = 8 G = 1
Alternativa 2	M = 4 G = 1	M = 8 G = 1	M = 30 G = 1	M = 2 G = 1	M = 10 G = 1
Alternativa 3	M = 5 G = 1	M = 10 G = 1	M = 32 G = 1	M = 3 G = 1	M = 12 G = 1

En todas las operaciones de las tres alternativas no se consideran unidades en fase, por las características propias de estas operaciones, es por ello que para el modelo esto corresponde a G = 1.

3.7. Balance de masa elemental para el crecimiento en la prefermentación.

Para la determinación del rendimiento biomasa – sustrato en la prefermentación, se aplican los balances de masa por elementos, donde se utiliza la glucosa como sustrato y el amoniaco como fuente de nitrógeno, a partir de la metodología abordada por ***(Casas Alvero, 1998)***,

(Castellanos Estupiñán et al., 2001), empleando la levadura Saccharomyces Cerevisiae ($CH_{1,82}\ O_{0,58}N_{0,16}$) descrita por ***(Nielsen et al., 2003)***.

En el anexo 13 se muestra en detalle el desarrollo de estos balances de masa elemental, en el cual se obtiene el rendimiento máximo biomasa/sustrato y los coeficientes de la reacción estequiométrica que describe esta operación de prefermentación.

$$(Yx/s)_{Max} = 5{,}8\ \frac{mol\ \ Célula}{mol\ \ Sustrato}$$

$$C_6H_{12}O_6 + 2{,}76\ O_2 + 0{,}77\ NH_3 \rightarrow 4{,}83\ CH_{1,82}\ O_{0,58}N_{0,16} + 1{,}17\ CO_2 + 3{,}48\ H_2O$$

3.8. Balance de masa elemental para la formación de producto en la reacción de fermentación.

Para la determinación en la fermentación del rendimiento producto–sustrato, se plantea la reacción química tradicional en la obtención de etanol, pues el objetivo de esa etapa es producir etanol, y que la cantidad de biomasa formada no es apreciable en consideración al etanol formado, se hace la consideración de tomar el microorganismo como enzima catalizadora de esta operación ***(Bú Lock y Kristiansen, 1991)***.

$$C_6H_{12}O_6 \rightarrow 2\ C_2H_6O + 2\ CO_2$$

En la cual el rendimiento máximo producto/sustrato reportado es de:

$$(Yp/s)_{max.} = 2{,}0\ \frac{mol\ \ e\ \tan\ ol}{mol\ \ glu\ \cos\ a}$$

3.9. Balance de masa de las operaciones fermentativas.

Para los balances de masa se mantiene la nomenclatura utilizada que hace mención a la unidad *j* de la alternativa *ap* para la operación *p*, con *j = 1,…, Cp, ap = 1,…, Ap* y *p = 4,5*; abordado en el epígrafe 2.7 del capítulo 2 y que se refiere también a continuación:

Concentración de Biomasa:

$$\frac{dX_{paj}}{dt} = \mu_{paj} X_{paj} - \upsilon_p X_{paj} \qquad (3.14)$$

Concentración de Sustrato:

$$\frac{dS_{paj}}{dt} = \frac{\mu_{paj} X_{paj}}{Y_{x/s\ \ paj}} \qquad (3.15)$$

Concentración de Biomasa No Activa:

$$\frac{dX_{paj}^{muerte}}{dt} = \upsilon_p \, X_{paj} \tag{3.16}$$

Concentración de Producto:

$$\frac{dE_{paj}}{dt} = \frac{\mu_{paj} X_{paj}}{Y_{et,p}} \tag{3.17}$$

La expresión de la velocidad específica de crecimiento

Con

$$\mu = \mu_{max,\,p} \frac{S_{paj}}{k_{s,p} + S_{paj}} \tag{3.18}$$

$\forall\, p = 4,\ 5, ap = 1, ...,\ Ap,\ \ j = 1,....Cp.$

Donde: El rendimiento $Y_{x/s,paj}$ es una medida de la eficiencia para la conversión sustrato-biomasa y $Y_{et,p,}$ es una medida de la eficiencia para la conversión sustrato-producto, se obtuvieron a partir de balances de masa elementales ya sea para el crecimiento del microorganismo en la prefermentación, como en la formación de producto en la fermentación. Estos balances fueron abordados en los epígrafes 3.7 y 3.8 del presente capítulo.

3.9.1. Ecuaciones en diferencias finitas.

Para la discretización de las ecuaciones diferenciales 3.14-3.17 se empleó el método trapezoidal para ecuaciones diferenciales ordinarias, de acuerdo a lo abordado por ***(Corsano, 2005)***. Sea $h \geq 0$ y se definen los nodos de la grilla del tiempo por $tn = to + nh, n \geq 0$. La forma general del método trapezoidal para resolver $\frac{dx}{dt} = f(t, x)$ es:

$$x_{n+1} = x_n + \frac{h}{2}\left(f(t_n + x_n) + f(t_{n+1} + x_{n+1})\right) \tag{3.19}$$

Este es un método explícito de un paso y posee una propiedad especial de estabilidad ***(Atkinson, 1989)***. Las ecuaciones diferenciales discretizadas se resuelven mediante este método en el Software Profesional, General Algebraic Modeling System, *(GAMS)* versión

23.5, aplicando el Solver CONOPT especializado en la Programación no Lineal, como un conjunto de restricciones de problema global de optimización.

En el anexo 14 se muestra la discretización de las ecuaciones diferenciales (3.14) – (3.17).

Donde: n_{nodos} representa el número de nodos de la discretización. De esta forma, $Xpaj,i$ es la concentración inicial de biomasa en la unidad *j*, de la alternativa *a* de la operación *p* (Kg /m^3), $Spaj,i$ es la concentración inicial de sustrato (Kg/m^3), $Xpaj,i+1$ es la concentración final de biomasa (Kg/m^3), $Spaj,i+1$ es la concentración final de sustrato (Kg /m^3), h es la longitud de paso en el método trapezoidal. υ es la velocidad de muerte de la biomasa (h^{-1}), μ_{max} es la velocidad máxima de crecimiento especifico de biomasa (h^{-1}), E es la concentración de producto (Kg/m^3), $Y_{et,p}$ es el coeficiente de rendimiento de producto/sustrato, $Y_{x/s}$ es el coeficiente de rendimiento de biomasa/sustrato.

3.10. Restricciones de tiempo y secuenciamiento.

En el presente trabajo se tendrán en cuenta restricciones sobre el secuenciamiento de las unidades, que están definidas para un problema de transferencia sin espera (ZW). No se considera operativamente factible el almacenamiento intermedio, por la degradación que sufrirían los sustratos como ya se explicó previamente.

Como bien se explicó en el capítulo 1 la política ZW considera que un lote procesado es inmediatamente transferido a la etapa siguiente. Para esta política se consideran las unidades en paralelo, tal como ocurre en nuestras destilerías tradicionales. En este caso, el tiempo del ciclo se aplica la fórmula 3.4, explicada previamente.

$$TC = \max\left\{ T_{paj} / M_{paj} \right\} \qquad (3.20)$$

$$p = 1,....,5; \quad a = 1,...., \quad A; \quad j = 1,...., \quad C_p$$

Donde: M_{paj} representa el número de unidades duplicadas en paralelo fuera de fase, T_{paj} el tiempo del procesamiento. Esta ecuación fue reformulada para evitar el uso de funciones discontinuas, transformando el "max" en restricciones de "≥". Para esta política, la tasa de producción es:

$$\Pr = \frac{\sum_{a=1}^{Ap} E_{último,a,último} V_{último,a,último}}{TC} \quad (3.21)$$

Donde: *E* es la concentración de producto (Kg /m^3), *V* es el volumen de la lote (m^3) y *TC* es el tiempo del ciclo (h).

3.10.1. Ecuaciones de alimentaciones y conexiones de fermentadores.

Ecuaciones de Volumen:

Para la operación de prefermentación:

$$ML_{paj} + W_{paj} = Alim._{paj}, \forall p = 4,\ a = 1,....,\ Ap,\ j = 1....,\ Cp \quad (3.22)$$

Para la operación de fermentación:

$$ML_{paj} + HB_{paj} + W_{paj} = Alim._{paj}, \forall p = 5,\ a = 1,....,\ Ap,\ j = 1....,\ Cp \quad (3.23)$$

Donde: ML es el volumen de mieles a utilizar (m^3), *W:* es el volumen de agua a utilizar (m^3), *Alim:* Es la alimentación a los fermentadores (m^3) y *HB* es el volumen de hidrolizado de bagazo (m^3)

Para la política ZW:

$$V_{paj-1} + Alim._{paj} = V_{paj},$$
$$\forall\ p = 4,\ 5,\ a = 1,....,\ Ap,\ j = 1....,\ Cp \quad (3.24)$$

En cada alternativa planteada en la superestructura, el primer prefermentador de la serie *(p = 4, j = 1)*, puede recibir un inóculo adicional:

Volumen de inóculo:

$$Alim._{1a1} + V_a^{inoc.} = V_{1a1} \quad (3.25)$$

Donde:

$$V_a^{inoc.} = W_a^{inoc.} + \frac{Inoc._a}{\rho_{inoc.}} \quad (3.26)$$

Donde: $V_a^{inoc.}$ es el volumen de inóculo utilizado en la alternativa *a* (m^3), $\rho_{inoc.}$ es la densidad del inóculo (Kg/m^3),

Balances de masa

Ecuaciones de la contribución de azúcares en las alimentaciones:

$$ML_{paj} S_{ML} + HB_{paj} S_{HB} = Alim_{paj} S_{paj,Alim} \quad (3.27)$$

Balance de sustratos por componentes, miel e hidrolizado de bagazo:

$$x1_{paj} V_{paj} S_{paj,o} = ML_{paj} S_{ML} + x1_{pa,j-1} V_{pa,j-1} S_{pa,j-1,n_{nodos}}$$

$$x2_{paj} V_{paj} S_{paj,o} = HB_{paj} S_{HB} + x2_{pa,j-1} V_{pa,j-1} S_{pa,j-1,n_{nodos}}$$

$$\forall p \geq 1,\ a = 1,....,\ Ap,\ j = 1....,\ Cp \quad (3.28)$$

Donde: x1 es el por ciento de contribución de ART de las mieles, x2 es el por ciento de contribución de ART del hidrolizado de bagazo, S es la concentración de sustratos.

Para *p = 4, j = 1*:

$$x1_{1a1} V_{1a1} S_{1a1,o} = ML_{1a1} S_{ML} \quad (3.29)$$

$$x2_{1a1} V_{1a1} S_{1a1,o} = HB_{1a1} S_{HB}$$

3.10.2. Restricciones de conexión de fermentadores.

Biomasa:

$$\sum_a X_{pref,aj}^{final} V_{pref,aj} = \sum_a X_{fer,aj}^{ini} V_{fer,aj} \qquad j = 1 \quad (3.30)$$

Biomasa no activa:

$$\sum_a Xd_{pref,aj}^{final} V_{pref,aj} = \sum_a Xd_{fer,aj}^{ini} V_{fer,aj} \qquad j = 1 \quad (3.31)$$

Sustrato:

$$\sum_{a} S^{final}_{pref\,,\,aj}\; V_{pref\,,\,aj} + \sum_{a} S_{fer\,,\,aj\,,\,Alim\,.}{}^{Alim\,.}_{fer\,,\,aj} = \sum_{a} Sd^{ini}_{fer\,,\,aj}\; V_{fer\,,\,aj}$$

j = 1 (3.32)

Producto:

$$E_{pa,j-1,nodos} V_{pa,j-1} = E_{paj,0} V_{paj} \quad p = 5, a = 1,..,Ap, j \geq 2 \qquad (3.33)$$

La biomasa inicial para el primer prefermentador, *(p = 4)*, está determinada por:

$$X^{inoc}_{a} \cdot V^{inoc}_{a\,.} = X_{1a1,0}\, V_{1a1} \qquad (3.34)$$

Donde: X^{muerte} es la concentración de biomasa no activa (Kg/m^3), E es la concentración de producto (Kg/m^3)

3.11. Parámetros considerados en la optimización del proceso de producción de etanol.

Para los modelos se consideró un horizonte de tiempo de 7200 h año^{-1} (300 días año^{-1}) y una tasa fija de producción de etanol de 500 HL días^{-1}. A continuación se muestran algunos de los principales parámetros empleados en el modelo para ambas operaciones. Los demás parámetros se pueden apreciar en el anexo 15, así como el desarrollo detallado de todo el modelo en *GAMS*.

Tabla 3.6. Principales Parámetros empleados en las operaciones de prefermentación y fermentación.

Parámetro	***Valor***	***UM***	***Referencia***
μ_{max} prefermentación	0,461	h^{-1}	***(Caicedo, 1999)***
μ_{max} fermentación	0,1	h^{-1}	***(Nielsen et al., 2003)***
Y x/s máx prefermentación	5,8	mol células/mol sustrato	***Calculado (Epígrafe 3.7)***
Y p/s máx fermentación	1,99	mol etanol/mol sustrato	***Calculado (Epígrafe 3.8)***
Ks (Constante de Saturación del sustrato)	25	mg L^{-1}	***(Nielsen et al., 2003)***
α	63400	-	***(Montagna et al., 2000)***
β	0,6	-	***(Montagna et al., 2000)***

En este caso el volumen se emplea en m^3, para el cálculo de los costos de los equipos con los valores de α y β dados.

Tabla 3.7. Costos de materiales empleados en el modelo.

Sustrato y/o Nutriente	***Valor ($/TN)***	***Referencia***
Bagazo	7,00	***(Departamento de Economía Empresa Azurarera "Heriberto Duquesne", 2013)***
NaOH	49,00	
Miel final	64,80	
Agua	0,53	
Etanol (HL)	47,00	
Antiespumante	225,00	
Ácido Sulfúrico	98,22	
Urea	390,00	
Nutrientes	9,28	
Vapor	4,14	
Enzima (m^3)	805,04	***(Morales, 2012)***

3.12. Estimación del tiempo de hidrólisis enzimática óptimo.

Como se reflejó en la tabla 3.2, el tiempo de reacción de la hidrólisis enzimática se calcula a partir del modelo obtenido en la ecuación 2.39. Es importante resaltar en este punto que esta etapa es una de las críticas del proceso por su larga duración, por lo que se debe analizar la obtención de un tiempo mínimo que permita obtener un nivel de ART adecuado y que garantice la eficiencia de la etapa. Para este análisis se empleó el experimento 1-R mostrado en la figura 2.4 del capítulo precedente, que muestra la formación de ART en el tiempo. De este estudio se obtiene que a las 24 h se producen 45,56 g/L, sin embargo, a las 48 h la formación máxima de ART es de 58 g/L, por lo que si se establece como punto final de análisis 24 h se dejan de producir 12,44 g/L evitando un tiempo de espera de 24 h.

Teniendo en cuenta esto, se implementa en el *GAMS* el modelo global, haciendo variaciones en los tiempos de reacción de la hidrólisis enzimática de acuerdo con los establecidos en la tabla 3.8.

Tabla 3.8. Tiempos de reacción y ART obtenidos en la hidrólisis enzimática.

Tiempo de reacción hidrólisis enzimática (h)	***ART hidrolizado (g/L)***
5	24,59
10	35,52
15	39,55
18	40,56
24	45,56

Con ello se obtienen 5 corridas diferentes, es decir 5 diseños distintos en cada uno de los casos, por lo cual se estudian 4 alternativas.

Alternativa 1: comprar todo el equipamiento y vender etanol.

Alternativa 2: acoplarlo a una destilería y vender etanol *(no se compra prefermentación y fermentación)*

Alternativa 3: comprar todo el equipamiento y vender etanol y furfural

Alternativa 4: acoplarlo a una destilería y vender etanol y furfural *(no se compra prefermentación y fermentación)*

Lo cual da como resultado 4 alternativas con 5 opciones de diseño dentro de cada una de ellas *(ver anexo 16)*; por lo que en cada caso se hizo el estudio de factibilidad de estos resultados con la con la metodología de ***(Peters y Timmerhaus, 1968)***, en busca del tiempo de hidrólisis enzimática óptimo en cada una de ellas.

Se analiza una primera variante de comprar todo el equipamiento y vender solo etanol, como se puede apreciar en la figura 3.1, en esta variante el tiempo óptimo global es de 24 h y se recupera en 13 años, que es donde presenta el mínimo global, lo cual no es económicamente factible, por lo cual se desecha esta alternativa.

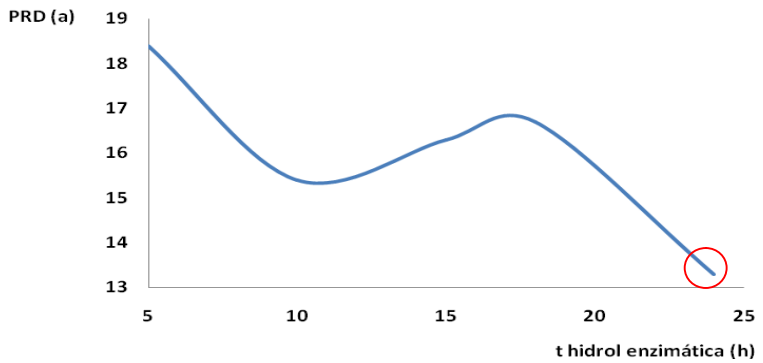


Figura 3.1. Perfil de PRD – tiempo de hidrólisis enzimática en la alternativa de comprar todo el equipamiento y vender etanol.

Haciendo un análisis de emplear el hidrolizado obtenido junto con las mieles de una destilería y completar la capacidad de la misma, por no disponer de miel para todo el año, implica que en el proceso inversionista no se compran los equipos correspondientes a las etapas de prefermentación y fermentación. Esta alternativa de acoplar a una destilería, implicaría que la

etapa de hidrólisis enzimática tendría una duración de 24 h y la inversión total se recupera en 4 años, como se puede apreciar en la figura 3.2.

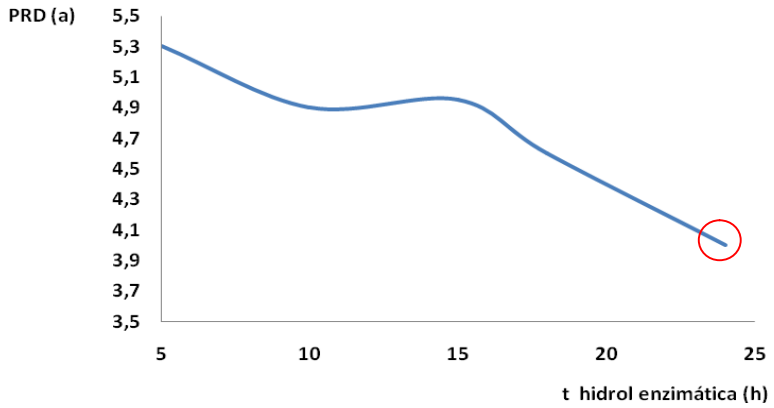


Figura 3.2. Perfil de PRD – tiempo de hidrólisis enzimática en la alternativa de acoplarlo a una destilería y vender etanol.

Para este caso se propone emplear la mezcla de sustratos 50 % y 50 % tomando como base el estudio realizado por ***(Morales, 2012)*** de esta mezcla, que a partir de los por cientos de sustratos empleados, con el siguiente modelo obtenido por la misma, se obtiene un grado alcohólico del fermento de 5,03 %. Este valor se encuentra en el orden de los obtenidos para fermentaciones (4-6,5 % alcohólico) previas a la etapa de destilación de etanol ***(Colectivo_de_autores, 1983)***, ***(Gálvez, 1988)*** y ***(Fabelo, 1998)***.

$$Y_1 = 5{,}191\ X_1 + 4{,}6575\ X_2 + 0{,}433 X_1 X_2 \qquad R^2 = 71{,}57\ \%$$

Donde, Y_1 es el por ciento alcohólico obtenido, X_1 y X_2 son los por cientos de miel e hidrolizado de bagazo.

Esta variante es la primera más atractiva a implementar.

Haciendo un análisis de la producción de coproducto *(furfural)*, en conjunto con el bioetanol, se aprecia que para el caso de comprar todo el equipamiento el PRD mínimo de 3,1 años, se encuentra a las 5 h *(Ver figura 3.3)*, lo cual implica que lo importante en este caso no es la producción de azúcares para obtener bioetanol, pues a las 5 h solo se han obtenido 24,59 g/L de ART, o sea que este caso le da mayor importancia a la producción de coproducto, por lo que esta alternativa no resulta atractiva para su implementación.

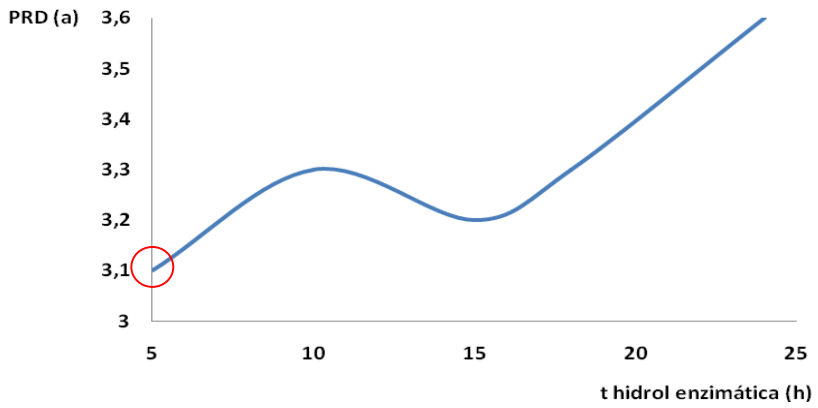


Figura 3.3. Perfil de PRD – tiempo de hidrólisis enzimática en la alternativa de comprar todo el equipamiento y vender etanol y furfural.

Un último análisis de la posibilidad de aprovechar la capacidad instalada en prefermentación y fermentación al acoplarlo a una destilería y produciendo además furfural, arroja un mayor aprovechamiento del bagazo para la producción de azúcares, permitiendo recuperar la inversión en 1,5 años, que es donde se encuentra el óptimo global, como se aprecia en la figura 3.4 y el tiempo óptimo es de 18 h.

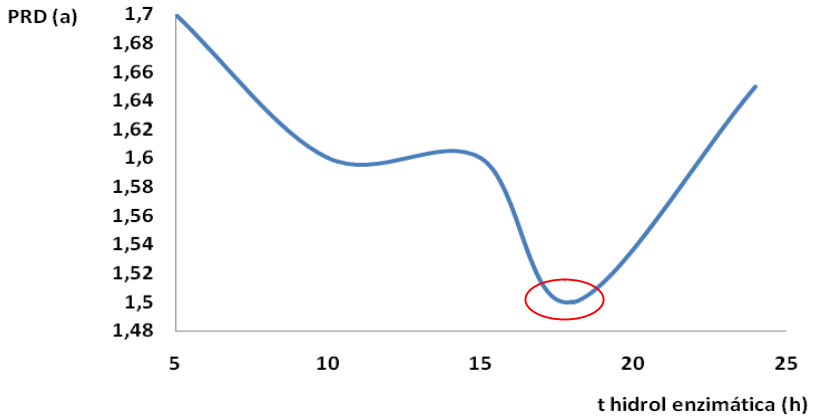


Figura 3.4. Perfil de PRD – tiempo de hidrólisis enzimática en la alternativa de acoplarlo a una destilería y vender etanol y furfural.

La variante más atractiva a aplicar es la de obtener el bioetanol acoplado a una destilería empleando el hidrolizado de bagazo como un sustrato complementario para satisfacer la carencia de miel de la misma y al implementarla, si se logra tener un mercado seguro para el

furfural, pues entonces se completaría la inversión en este sentido, teniendo en cuenta la última variante analizada.

3.13. Resultados óptimos obtenidos mediante la implementación en GAMS.

Como se puede apreciar en la tabla 3.9, las inicializaciones implementadas en el programa permitieron que la convergencia hacia el óptimo se hiciera en bajos tiempos de procesamiento.

Tabla 3.9. Aspectos generales de ejecución del programa.

Parámetro	***Valor***	***UM***
No. de ecuaciones	758	-
No. de variables	785	-
No. elementos no lineales	2650	-
Tiempo de CPU	0,016	s

Para la primera alternativa seleccionada a partir del análisis de rentabilidad de acoplarlo a una destilería y vender etanol se obtienen los siguientes resultados:

Tabla 3.10. Solución óptima del modelo.

Opción Óptima	***No. equipos***	***Tiempo total de procesamiento (h)***	***V (m^3)***
Pretratamiento ácido			
1	3	2,54	99
Pretratamiento básico			
1	6	2,76	57
Hidrólisis enzimática			
1	28	29,0	143
Prefermentación			
1	2	4,28	10
Fermentación			
2	12	30,0	85

Tabla 3.11. Resultados económicos obtenidos con el modelo global en la variante de acoplarlo a una destilería y vender solo etanol.

Aspecto	***Valor***	***UM***
Costo Sustratos-Nutrientes pretratamientos e hidrólisis enzimática	317,14	$/h
Costo Sustratos-Nutrientes prefermentación	370,09	$/h
Costo Sustratos-Nutrientes fermentación	63,29	$/h
Costo Sustratos-Nutrientes total	750,52	$/h
Costo Sustratos-Nutrientes total	5 403 744	$/a
Inversión pretratamientos e hidrólisis enzimática	1 155 297,6	$
Costo total de producción	874,28	$/h
Costo total de producción	**6 294 816**	**$/año**

Para la determinación de la ganancia se emplea el método de ***(Peters y Timmerhaus, 1968)***.

$$Vp = P \cdot pv$$

$$G = Vp - CTP$$

Donde: *P* es la producción (HL/a), *pv* es el precio de venta del producto ($/HL), *CTP* es el costo total de producción ($/a), *Vp* es el valor de la producción ($/a)

Tabla 3.12. Determinación de la rentabilidad del proceso en la variante de acoplarlo a una destilería vendiendo etanol.

Aspecto	***Valor***	***UM***
Costo total de producción	**6 294 816**	**$/a**
Producción etanol	150 000	HL/a
Precio de venta del etanol	70,00	$/HL
Valor de la producción	10 500 000	$/a
Ganancia	**4 205 184**	**$/a**
Costo de producción unitario	41,97	$/HL

Tabla 3.13. Indicadores dinámicos de rentabilidad en la variante de acoplarlo a una destilería vendiendo etanol.

Indicador	***Valor***	***UM***
VAN	12 170 992,17	$
TIR	47,0	%
PRD	4,0	años

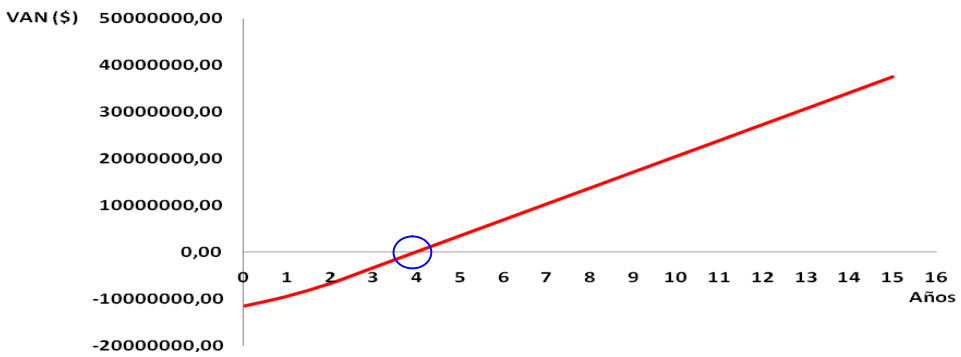


Figura 3.5. Perfil del VAN de la variante de acoplarlo a una destilería y vender solo etanol.

Tabla 3.13. Resultados económicos fundamentales obtenidos con el modelo global en la variante de acoplarlo a una destilería y vender etanol y furfural.

Aspecto	***Valor***	***UM***
Inversión pretratamientos e hidrólisis enzimática	1 155 297,6	$
Inversión para furfural	65 195,72	$
Costo total de producción	883,33	$/h
Costo total de producción	**6 359 976**	**$/año**
Producción etanol	150 000	HL/a
Precio de venta del etanol	70,00	$/HL
Valor de la producción etanol	10 500 000	$/a
Producción de furfural	4 691 988	Kg/año
Precio de venta del furfural	1,80	$/Kg
Valor de la producción furfural	8 445 578,4	$/a
Valor total de la producción	18 945 578,4	$/a
Ganancia	**12 585 602,4**	**$/a**

* La producción de furfural es tomada de los trabajos de ***(Granado, 2013)*** y ***(Cornes, 2013)*** que procesaban iguales capacidades de producción e iguales cantidades de bagazo. La inversión del furfural fue estimada a partir de los resultados obtenidos por ***(Morales, 2012)***.

Tabla 3.14. Indicadores dinámicos de rentabilidad en la variante de acoplarlo a una destilería vendiendo etanol y furfural.

Indicador	***Valor***	***UM***
VAN	53 771 978,05	$
TIR	140	%
PRD	1,5	años

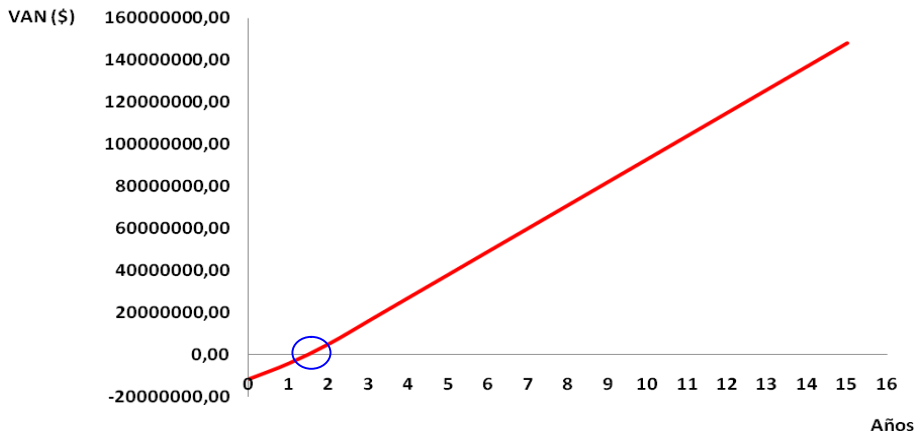


Figura 3.6. Perfil del VAN de la variante de acoplarlo a una destilería y vender etanol y furfural.

3.14. Diagrama de Gantt de la opción óptima

Con los resultados óptimos obtenidos se determina el tiempo del ciclo de cada operación, como se muestra en la tabla 3.15, y el tiempo del ciclo del proceso que es de 2,5 h, es decir que cada 2,5 h se obtiene un nuevo lote final de fermento listo para ser destilado.

Tabla 3.15. Tiempos del ciclo de cada operación.

Operación	***Relación (τ_{ij}/M)***	***Tiempo de ciclo de la etapa (h)***
Pretratamiento ácido	2,54/3	0,85
Pretratamiento básico	2,76/6	0,46
Hidrólisis enzimática	29/28	1,04
Prefermentación	4,28/2	2,14
Fermentación	30/12	2,5

Con todos los resultados se construye el diagrama de Gantt que se muestra en la figura 3.7.

Como se puede apreciar en dicho diagrama todas las etapas operan bajo la política de cero espera, excepto la de hidrólisis enzimática, pues es necesario colocar tanques de almacenamiento para el hidrolizado que almacenarán el contenido de un hidrolizador antes de pasar a fermentación con el objetivo de lograr que los equipos previos a esta etapa sean más pequeños. En este tanque hay una espera máxima igual el tiempo del ciclo del proceso que es de 2,5 h, tiempo que no afecta la calidad del hidrolizado enzimático.

En este caso, asumiendo la espera máxima, el tiempo total del proceso es de 66,8 h ≈ 2,8 días, este es el tiempo que demora en obtenerse el primer lote completo de fermento. Una vez que la planta esté a régimen, cada 2,5 h estará listo un nuevo fermentador para ser destilado, garantizando la continuidad de la etapa de destilación.

En los análisis preliminares mostrados en el epígrafe 2.1.4 el tiempo total del proceso era de 2,6 días, pero el tiempo del ciclo del proceso también tenía ese mismo valor, es decir que había que esperar 2,6 días para que estuviera listo el siguiente fermentador. Con la alternativa analizada se reduce el tiempo del ciclo en 59,9 h.

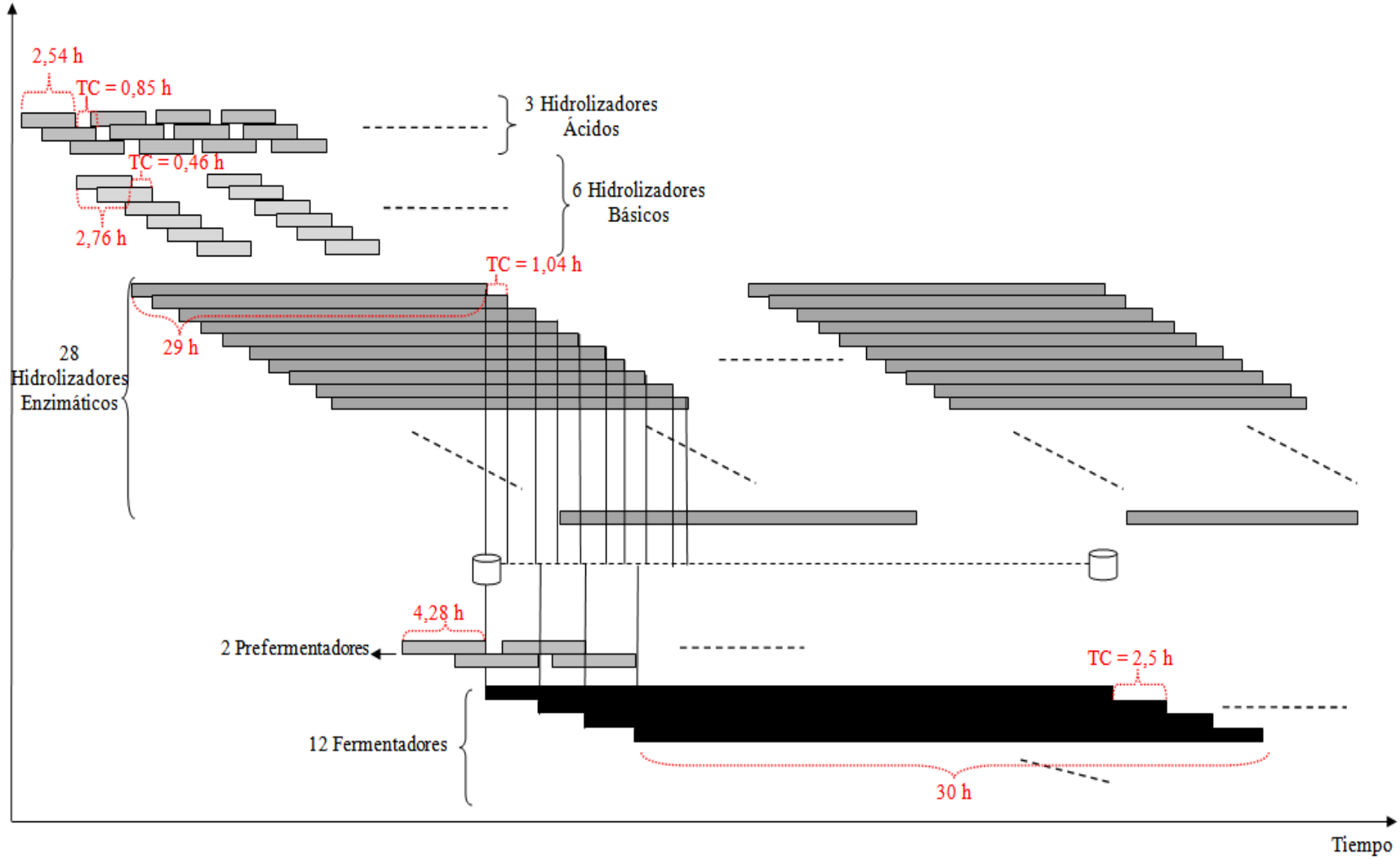


Figura 3.7. Diagrama de Gantt de la opción óptima de acoplar a una destilería vendiendo etanol.

3.15. Conclusiones Parciales

1. La primera variante óptima a introducir es la de obtener el bioetanol acoplado a una destilería empleando el hidrolizado de bagazo como un sustrato complementario para satisfacer la carencia de miel de la misma, esta alternativa presenta un VAN de $ 12 170 992,17 y un PRD de 4 años.
2. La segunda variante óptima a implementar es la de obtener el bioetanol acoplado a una destilería vendiendo etanol y furfural, si se logra tener un mercado seguro para el furfural, la misma presenta un VAN de $ 53 771 978,05 y un PRD de 1,5 años.
3. El análisis combinado del modelo matemático con los indicadores dinámicos de rentabilidad demostró que el tiempo óptimo de hidrólisis enzimática en la alternativa de acoplarlo a una destilería y vender etanol es de 24 h obteniendo 45,56 g/L de hidrolizado y en la alternativa de obtener el bioetanol acoplado a una destilería vendiendo etanol y furfural es de 18 h obteniendo 40,56 g/L de hidrolizado.
4. La configuración óptima determinada contempla 3 hidrolizadores ácidos de 99 m^3, 6 básicos de 57 m^3, 28 enzimáticos de 143 m^3, dos prefermentadores de 10 m^3 y 12 fermentadores de 85 m^3, todos operando en paralelo fuera de fase.
5. Los tiempos de operación obtenidos son de 2,54 h en el pretratamiento ácido, 2,76 h en el básico, 29 h en la hidrólisis enzimática, 4,28 h en la prefermentación y 30 h en la fermentación, con un tiempo del ciclo del proceso de 2,5 h.
6. En la organización el proceso todas las etapas operan bajo la política de cero espera, excepto la unión de hidrólisis enzimática con fermentación en la que se aplica la política de almacenamiento intermedio finito, con el empleo de un tanque de almacenamiento que tiene una espera máxima igual al tiempo de ciclo del proceso de 2,5 h.

CONCLUSIONES

CONCLUSIONES

1. El procedimiento propuesto es aplicable para el análisis, síntesis y diseño óptimo de cualquier tecnología que contenga etapas discontinuas, teniendo en cuenta el tiempo de duración de las etapas y del proceso, el tiempo de ciclo limitante, el análisis de la existencia o no de solapamientos y la modelación de las etapas para la obtención de un modelo global que es optimizado.
2. La superestructura analizada como metodología de resolución del problema de optimización al ser resuelta mediante un modelo matemático de programación no lineal *(NLP)* y contemplar en forma esquemática las posibles configuraciones de la planta discontinua en el mismo modelo, teniendo en cuenta aspectos técnicos y conocimientos generales del diseñador sobre la tecnología, permitió obtener el diseño óptimo de la misma al mínimo costo.
3. A través del método diferencial de análisis de datos, aplicando la técnica de los mínimos cuadrados, se determinaron los modelos de las expresiones de velocidad para la liberación de xilosa y liberación de lignina de los pretratamientos ácido y básico respectivamente, por ser estos los propósitos de las etapas, presentando un orden de reacción de 4,63 para la xilosa y 0,0464 para la lignina.
4. Mediante la aplicación del modelo cinético simplificado a partir de un mecanismo pseudo-homogéneo de Michaelis – Menten propuesto por ***(Li et al., 2004)*** se determinaron los principales parámetros de la expresión de velocidad en la hidrólisis enzimática, a partir de los resultados obtenidos en el laboratorio, como son K_M = 217,49 g/L, k = 0,735 h^{-1} y K_I = 32,6 g/L.
5. Las dos variantes óptimas a introducir son en primer lugar, la de obtener el bioetanol acoplado a una destilería empleando el hidrolizado de bagazo como un sustrato complementario para satisfacer la carencia de miel de la misma y en segundo lugar la de producir bioetanol y furfural, una vez que esté garantizado el mercado para este último, ambas con indicadores económicos positivos.
6. La configuración óptima encontrada permite reducir el tiempo del ciclo del proceso respecto a los análisis preliminares en 59,9 h, logrando así la continuidad del proceso global.

RECOMENDACIONES

RECOMENDACIONES

1. Incorporar al procedimiento los aspectos relacionados con la incertidumbre de las variables manejadas, así como la integración material y energética en procesos discontinuos a fin de lograr un estudio más completo de la tecnología.
2. Aplicar los resultados obtenidos en el presente trabajo en alguna destilería del país para incorporar otra fuente de sustrato azucarado, mejorando su economía y logrando una mayor diversificación de la industria alcoholera cubana.
3. Analizar la posibilidad de aplicación de otras políticas de transferencia entre tareas y compararla con las estudiadas en busca de reducir los tiempos involucrados en las distintas operaciones, especialmente las etapas de hidrólisis enzimática y fermentación, teniendo en cuenta la tendencia de los sustratos de descomponerse en el tiempo.
4. Realizar un análisis del impacto ambiental de las corrientes residuales del proceso.
5. Incorporar al modelo de NLP los modelos relacionados con la obtención de otros coproductos del proceso como el CO_2 y la obtención de levadura torula a partir de mieles y/o vinazas.
6. Modelar la configuración de hidrólisis y fermentación simultánea a fin de reducir el número de equipos, comparado con la tecnología analizada.

BIBLIOGRAFÍA

BIBLIOGRAFÍA

1. Acevedo, J. O. & Sarmiento, A. A. (2008) ***"Simulación y diseño básico de un reactor de hidrólisis enzimática de bagazo de caña"***. Trabajo de grado para optar al título de Ingeniero Químico, Universidad Industrial de Santander, Facultad de Ingenierías Fisicoquímicas, Bucaramanga, Colombia.
2. Acevedo, L. & González, E. (1999). ***"Diseño de Plantas Discontinuas Para Instalaciones de la Industria Química y Fermentativas"*** En: Vías para el Desarrollo de Instalaciones de la Industria Química y Fermentativa en Condiciones de Incertidumbre, Editorial del Ministerio de Educación Superior de Cuba, Ciudad de La Habana.
3. Aguilar, N. (2010) ***"Kinetic model of Hydrolysis of Sugarcane Waste"***. Ciencia e Ingeniería Neogranadina, 20, (2)**,** pp. 5-18.
4. Aguilar, R., Ramírez, J. A., Garrote, G. & Vázquez, M. (2002) ***"Kinetic study of the acid hydrolysis of sugar cane bagasse"***. Journal of Food Engineering, 55, pp. 309-318.
5. Albernas, Y., González, M., Mesa, L., González, E., Castro, E., Gallardo, I. & Pedraza, J. (2009) ***"Factibilidad de la producción de etanol a partir de bagazo de caña de azúcar en Cuba"*** En: IV Conferencia Científica Internacional (CIUM´2009). Universidad de Matanzas "Camilo Cienfuegos", Junio 16-18 ISBN: 978-959-16-1080-5.
6. Albernas, Y., Verelst, H., González, E. & Pedraza, J. (2010a) ***"Simulation of the Batch Fermentation Stage in the Process to Obtain Ethanol from Final Molasse"***. Chemical Engineering Transactions, 21, pp. 931 - 936. ISSN: 1974-9791.
7. Albernas, Y., González, E., Cervantes, Y., Feyt, R. & Penín, E. (2010b) ***"Análisis del Proceso de Obtención de Alcohol Extrafino en una Destilería"***. Centro Azúcar, 37, (1)**,** pp. 8-14. ISSN: 2223-4861.
8. Albernas, Y., Pedraza, J., González, V. & González, E. (2010c) ***"La Consideración de los Fenómenos de Espera y la Incertidumbre en el Desarrollo de Instalaciones de Producción de Etanol a partir de Miel Final"***. Centro Azúcar, 37, (3)**,** pp. 39-47. ISSN: 2223-4861.

9. Albernas, Y., González, M., Pedraza, J. & González, E. (2011a) ***"Visión Global Sobre la Planificación de Procesos Discontinuos"***. AFINIDAD, 68, (553 Mayo-Junio)**,** pp. 203-209.
10. Albernas, Y., González, M., Verelst, H. & González, E. (2011b) ***"Procedimiento para la síntesis y diseño óptimo de una planta de Bioetanol a partir de bagazo."*** En: VII International Scientific Conference XXI Century Environment (MAS XXI). Cayo Santa María. Cuba, November 8-11 ISBN: 978-959-250-693-0.
11. Albernas, Y., González, M., Verelst, H., Mesa, L. & González, E. (2011c) ***"Análisis Comparativo de los Requerimientos de Agua en las Alternativas del Proceso de Obtención de Bioetanol a Partir de Bagazo"*** En: VII International Scientific Conference XXI Century Environment (MAS XXI). Cayo Santa María. Cuba, November 8-11 ISBN: 978-959-250-693-0.
12. Albernas, Y., Mesa, L., González, M., González, E., Pedraza, J. & Verelst, H. (2011d) ***"Preliminary Analysis of Bioethanol Technology from Bagasse Considering Discontinuous System Concepts and the Delay Phenomena"*** En: 14th Conference Process Integration, Modelling and Optimisation for Energy Saving and Pollution Reduction, Florence, Italy, May 8-11
13. Albernas, Y., Mesa, L., González, E., González, M., Díaz, M. & Castro, E. (2012a) ***"Evaluación Económica de las Alternativas de pretratamiento para la producción de etanol a partir de bagazo"***. Centro Azúcar, 39, (2)**,** pp. 58-64. ISSN: 2223-4861.
14. Albernas, Y., Corsano, G., González, M. & González, E. (2012b) ***"Los procesos batch y el fenómeno de espera visto en el Bioetanol de bagazo"*** En: IV Taller Científico Territorial de Protección Ambiental (ECOELIA 2012). Colombia, Las Tunas, Cuba, Abril 20-21 ISBN: 978-959-16-1697-7.
15. Albernas, Y., Corsano, G., González, M., Méndez, B. & González, E. (2012c) ***"La programación no lineal aplicada a la superestructura para el diseño óptimo de las operaciones de prefermentación y fermentación en la obtención de Etanol."*** En: II Congreso Internacional de Ingeniería Química, Biotecnológica y Alimentaria (CIIQBA 2012), en el marco de la 16 Convención Científica de Ingeniería y Arquitectura (16 CCIA). Palacio de las Convenciones. La Habana, Noviembre 26-30, ISBN:978-959-261-405-5.

16. Albernas, Y., González, M., Corsano, G. & González, E. (2012d) ***"Obtaining superfine ethanol in a Cuban distillery"***. Ingeniería e Investigación Journal, 32, (3)**,** pp. 47-52. ISSN: 0120-5609.
17. Albernas, Y., Corsano, G., González, M., Verelst, H. & González, E. (2012e) ***"Metodología para la síntesis y diseño óptimo de plantas discontinuas"***. AFINIDAD, 69, (560 Octubre-Diciembre)**,** pp. 295-300.
18. Albernas, Y., Corsano, G., Mesa, L., Ronaldo, S., González, M., Rodríguez, I. & González, E. (2013a) ***"Aproximación de las expresiones de velocidad de la hidrólisis ácida del bagazo de caña de azúcar"*** En: 5to Simposio Internacional de Química (SIQ´13). Cayo Santa María, junio 4-7, ISBN: 978-959-250-871-2.
19. Albernas, Y., Corsano, G., Santos, R., Mesa, L., González, M. & González, E. (2013b) ***"Diseño de las etapas de pretratamiento del bagazo en la producción de etanol considerando las cinéticas de las reacciones"*** En: XII Congreso Internacional sobre Azúcar y Derivados, DIVERSIFICACIÓN 2013, Hotel Nacional, La Habana, Cuba, Octubre 14-18.
20. Andrić, P., Meyer, A., Jensen, P. & Dam-Johansen, K. (2010) ***"Reactor design for minimizing product inhibition during enzymatic lignocellulose hydrolysis II. Quantification of inhibition and suitability of membrane reactors"***. Biotechnology Advances, 28, pp. 407-425.
21. Atkinson, K. E. (1989) ***"An Introduction to Numerical Analysis"***.Second Edition. John Wiley & Sons. New York.
22. Balat, M., Balat, H. & Öz, C. (2008) ***"Progress in bioethanol processing"***. Progress in Energy and Combustion Science, 34, pp. 551-573.
23. Barrer, M. & Rawtani, J. (2005) ***"Practical Batch Process Management"***. 0 7506 6277 8
24. Barrera, M. D. & Evans, L. B. (1989) ***"Optimal design and Operation of Batch Processes"***. Chemical Engineering Communications, 82, pp. 45.
25. Benders, J. F. (1962) ***"Partitioning procedures for solving mixed-variables programming problems"***. Numerische Mathematik, 4, pp. 238-252.

26. Bhatia, T. K. & Biegler, L. T. (1996) ***"Dynamic Optimisation in the Design and Scheduling of Multiproduct Batch Plants"***. Industrial Chemical Engineering Resources, 35, pp. 2234.
27. Biegler, L. T., Grossmann, I. E. & Westerberg, A. W. (1997). ***"Chapter 6: Design and Scheduling of batch processes"*** En: Systematic Methods of Chemical Process Design, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, New Jersey.
28. Biegler, L. T., Grossmann, I. E. & Westerberg, A. W. (1998) ***"Systematic Methods of Chemical Process Design"***.New Jersey.
29. Birewar, D. B. & Grossmann, I. E. (1990) ***"Simultaneous syntesis, sizing and scheduling of Multiproduct batch plant"***. Industrial and Engineering Chemistry Research, 29, pp. 2242.
30. Borchers, B. & Mitchell, J. E. (1994) ***"An Inproved Branch and Boud Algorithm for Mixed Integer Nonlinear Programming"***. Computers and Operations Research, 21, pp. 359.
31. Bú Lock, J. & Kristiansen, B. (1991) ***"Biotecnología Básica"***.España. 84-200-0704-8
32. Bustos, G., Ramírez, J. A., Garrote, G. & Vázquez, M. (2003) ***"Modeling of the hydrolysis of sugarcane bagasse with hydrochloric acid"***. Applied Biochemistry and Biotechnology 104, pp.
33. Caicedo, A. A. (1999). ***"Simulación de bioprocesos"*** En: Tutorial de biorreactores, Departamento de Ingenería Química. Universidad Nacional de Colombia, Santafé de Bogotá.
34. Caraballo, J. (2007) ***"Ethanol Synthesis"*** En: 2nd European Summer School on Renewable Motor Fuels. Warsaw, Poland, 29-31 August,
35. Cardona, C. & Sánchez, O. (2007) ***"Fuel ethanol production: Process design trends and integration opportunities"***. Bioresource Technology, 98, pp. 2415–2457.
36. Casas Alvero, C. (1998) ***"Ingeniería Bioquímica"***.España. ISBN: 84-7738-611-0
37. Caspeta, L., Marioa.Caro-Bermúdez, Ponce-Noyola, T. & Martinez, A. (2014) ***"Enzymatic hydrolysis at high - solids loadings for the conversion of agave bagasse to fuel ethanol"***. Applied Energy, 113, pp. 277-286.

38. Castellanos Estupiñán, J. E., Pedraza Garciga, J., Zamora Báez, A., Pérez Padilla, A. & A, R. J. (2001). ***"Bioprocesos"*** En: Balances de Masa y Energía. Métodos Clásicos y Técnicas no Convencionales, Santa Clara. ISBN: 959-250-014-2.
39. Cervantes, Y. (2010) ***"Análisis del Comportamiento de la Etapa de Fermentación Alcohólica en la Destilería ALFICSA"***. Trabajo de Diploma, Universidad Central Marta Abreu de Las Villas, Departamento de Ingeniería Química, Santa Clara.
40. Colectivo_De_Autores (1983) ***"Manual de operación para la producción de alcohol y levadura Saccharomyces. Destilería Heriberto Duquesne"***.Ministerio de la Industria Azucarera. Dirección de Derivados.
41. Cornes, Y. (2013) ***"Diseño de las etapas de pretratamiento e hidrólisis enzimática en operación discontinua a partir de las aproximaciones de las expresiones de velocidad obtenidas con resultados de laboratorio"***. Trabajo de Diploma, Universidad Central Marta Abreu de Las Villas, Departamento de Ingeniería Química, Santa Clara.
42. Corsano, G., Aguirre, P., Iribarren, O. A. & Montagna, J. M. (2004) ***"Batch Fermentation Networks Model for Optimal Synthesis, Design, and Operation"***. Industrial Chemical Engineering Resources, 43, pp. 4211-4219.
43. Corsano, G. (2005) ***"Estrategia en el Diseño Óptimo de Plantas de Procesos Batch de la Industria Alimenticia Integradas a Procesos Fermentativos"***. Tesis en Opción al Título de Doctor en Ingeniería, Universidad Nacional del Litoral, Santa Fe, Argentina.
44. Corsano, G., Iribarren, O., Montagna, J. M., Aguirre, P. & González, E. (2006a) ***"Economic Tradeoffs Involved in the Design of Fermentations Processes With Environmental Constraints"***. Chemical Engineering Research and Design, 84, (October)**,** pp. 932-942.
45. Corsano, G., Montagna, J., Iribarren, O. & Aguirre, P. (2006b) ***"Processes Integration: Multiplant Complex vs Multipurpose Plant Assessment"***. Industrial Engneering Chemical Resources, 45, pp. 4256-4269.
46. Corsano, G., Montagna, J., Iribarren, O. & Aguirre, P. (2006c) ***"Design and Operation Issues Using NLP Superstructure Modeling"***. Applied Mathematical Modelling, 30, pp. 974-992.

47. Corsano, G., Montagna, J., Iribarren, O. & Aguirre, P. (2007a) ***"Heuristic Method for the Optimal Synthesis and Design of Batch Plants Considering Mixed Product Campaigns"***. Industrial Chemical Engineering Resources, 46, pp. 2769-2780.
48. Corsano, G., Montagna, J. & Aguirre, P. (2007b) ***"Design and planning optimization of multiplant complexes in the food industry"***. Food and Bioproducts Processing, 85, pp. 381-388.
49. Cortínez, V. A. (2010) ***"Comparación de pretratamientos en residuos forestales para la producción de bioetanol de segunda generación: hidrólisis ácida y líquidos iónicos"***. Universidad de Chile, Departamento de Ingeniería Química y Biotecnología, Santiago de Chile.
50. Chemical-Engineering (2012) ***"Economics Indicator"***. 119, (7)**,** pp. 60.
51. Chemical-Engineering (2013) ***"Economics Indicator"***. 120, (8)**,** pp. 56.
52. Chirino, R. (2012) ***"Superestructura para el Diseño Óptimo de las Operaciones Fermentativas en la Obtención de Etanol"***. Trabajo de Diploma, Universidad Central Marta Abreu de Las Villas, Departamento de Ingeniería Química, Santa Clara.
53. Demirbas, A. (2005) ***"Bioethanol from Cellulosic Materials: A Renewable Motor Fuel from Biomass"***. Energy Sources, 27, pp. 327
54. Departamento De Economía Empresa Azurarera "Heriberto Duquesne" (2013) ***"Fichas de costos de materiales"***.
55. Domínguez, M., Álvarez, A., Granados, M. & Hernández, F. (2012) ***"Estudio de la cinética del pretratamiento e hidrólisis ácida del bagazo de caña de azúcar"***. Revista Iberoamericana de Polímeros, 13, (4)**,** pp. 201.
56. Duff, S. J. & Murray, W. D. (1996) ***"Bioconversion of forest products industry waste cellulosics to fuel ethanol: a review"***. Bioresource Technology, 55, pp. 1-33.
57. Duran, M. A. & Grossmann, I. E. (1986) ***"An Outer-Approximation Algorithm for a Class of Mixed-Integer Nonlinear Programs"***. Mathematical Programming, 36, pp. 307.
58. Eken-Saraçoğlu, N., Ferda, D., Güneş, D. & Çavuşoğlu, H. (1998) ***"A comparative kinetic study of acidic hemicelluloses hydrolysis in corn cob and sunflower seed hulls"***. Bioresource Technology, 65, pp. 29-33.

59. Espuña, A. (1994). ***"Síntesis y Dimensionamiento de Plantas Multiproducto"*** En: Contribución al Estudio de Plantas Químicas Multiproducto de Proceso Discontinuo, Barcelona, España.
60. Fabelo, J. A. (1998) ***"Estudio de la Etapa de Fermentación Alcohólica Utilizando Diferentes Sustratos"***. Tesis en Opción al Grado Científico de Doctor en Ciencias Técnicas, Universidad Central Marta Abreu de Las Villas, Departamento de Ingeniería Química, Santa Clara.
61. Feijoó, J. A. (2011) ***"Análisis de la Factibilidad de la Integración de los Procesos de Azúcar y Alcohol"***. Trabajo de Diploma, Universidad Central Marta Abreu de Las Villas, Departamento de Ingeniería Química, Santa Clara.
62. Floudas, C. A. (2000) ***"Deterministic Global Optimization"***.
63. Fumero, Y., Montagna, J. M. & Corsano, G. (2012) ***"Simultaneous design and scheduling of a semicontinuous/batch plant for ethanol and derivatives production"***. Computer and Chemical Engineering, 36, pp. 342-357.
64. Galiano, F. C. & Montagna, J. M. (1993) ***"Optimal allocation of intermediate storage in multiproduct batch chemical plants"***. Mathematical and Computer Modelling, 18, (9)**,** pp. 111.
65. Gálvez, L. (1988) ***"Manual de los derivados de la caña de azúcar"***.Colección 1ra Edición. GEPLACEA. México.
66. Gálvez, L. (2004) ***"La diversificación azucarera a través de la integración de procesos"***.La Habana, Conferencia DIVERSIFICACIÓN 2004.
67. Gallardo, I., Rodríguez, L., Boffill, Y., Alemán, L. & Pérez , M. (2011) ***"Producción de bioetanol empleando las enzimas generadas del sorgo malteado"***. AFINIDAD, LXVIII, (552)**,** pp. 144-149.
68. Gámez, S., González-Cabriales, J. J., Ramírez, J. A., Garrote, G. & Vázquez, M. (2006) ***"Study od the hydrolysis of sugar cane bagasse using phosphoric acid"***. Journal of Food Engineering, 74, pp. 78-88.
69. Geofrion, A. M. (1972) ***"Generalized Benders Decomposition"***. Journal of Optimization Theory and Applications, 10, (4)**,** pp. 237-260.
70. González, A. (2007) ***"Hidrólisis enzimática de bagazo de caña: cinética y diseño preliminar de reactores"***. Tesis presentado como requisito para optar al título de

Ingeniero Químico, Universidad industrial de Santander Facultad de Ingenierías Fisicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química Bucaramanga. Colombia.

71. González, M. (2004) ***"Impacto global de una tecnología más limpia en la fabricación de papel para ondular"***. Tesis en Opción al Grado Científico de Doctor en Ciencias Técnicas, Universidad Central Marta Abreu de Las Villas, Departamento de Ingeniería Química, Santa Clara.
72. González, M., Albernas, Y., Villanueva, G. & González, E. (2013) ***"Estudio cinético de la deslignificación en el pulpeo de bagazo con etanol"*** En: 5to Simposio Internacional de Química (SIQ´13). Cayo Santa María, junio 4-7, ISBN: 978-959-250-871-2.
73. Granado, J. (2013) ***"Aproximación de las expresiones cinéticas y diseño de las etapas de pretratamiento e hidrólisis enzimática del bagazo en régimen continuo"***. Trabajo de Diploma, Universidad Central Marta Abreu de Las Villas, Departamento de Ingeniería Química, Santa Clara.
74. Grossmann, I. E. & Sargent, R. W. H. (1979a) ***"Optimum Design of Multipurpose Chemical Plants"***. Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev, 18, (2)**,** pp. 343-348.
75. Grossmann, I. E. (1996) ***"Mixed-Integer Optimization Techniques for Algorithmic Process Synthesis"***. Advanced in Chemical Engineering, 23, (Academic Press, 172)**,** pp.
76. Gupta, O. K. & Ravindran, V. (1985) ***"Branch and Bound Experiments in Convex Nonlinear Integer Programming"***. Management Science, 31, (12)**,** pp. 1533.
77. Halim, I. & Srinivasan, R. (2010) ***"Sequential Methodology for Simultaneous Batch Process Scheduling and Water Reuse Optimization"***. Chemical Engineering Transactions, 21, pp. 727-732.
78. Hegyhati, M., Holczinger, T., Szoldatics, A. & Friedler, F. (2011) ***"Combinatorial Approach to Address Batch Scheduling Problems With Limited Storage Time"***. Chemical Engineering Transactions, 25, pp. 495-500. 1974-9791.
79. Hegyháti, M. & Friedler, F. (2010) ***"Overview of Industrial Batch Process Scheduling"***. Chemical Engineering Transactions, 21, pp. 895-900. 1974-9791.

80. Jorgensen, H., Vibe-Pedersen, J., Larsen, J. & Felby, C. (2007) ***"Liquefaction of Lignocellulose at High- Solids Concentrations"***. Biotechnology Bioengineering 96, pp. 862-870.
81. Knopf, F. C., Okos, M. R. & Reklaitis, G. V. (1982) ***"Optimal Design of Batch / Semi Continuous Processes"***. Industrial Eng. Chem. Process Des. Dev, 21, (1)**,** pp. 79-86.
82. Kondili, E., Pantelides, C. & Sargent, R. W. (1993) ***"A general Algorithm for Short-Term Scheduling of Batch Operations"***. Computers and Chemical Engineering, 17, pp. 211-227.
83. Kopanos, G. & Puigjaner, L. (2010) ***"Simultaneous Batching and Scheduling in Multi-product Multi-Stage Batch Plants Through Mixed Integer Linear Programming"***. Chemical Engineering Transactions, 21, pp. 505-510. 1974-9791.
84. Laser, M., Schulman, D., Allen, S., Lichwa, J., Antal, J. & Lynd, L. (2002) ***"A comparison of liquid hot water and steam pretreatments of sugar cane bagasse for bioconversion to ethanol"***. Bioresource Technology., 81 (1), pp. 33-44.
85. Lavarack, B. P., Griffin, G. J. & Rodmanc, D. (2000) ***"Measured kinetics of the acid-catalysed hydrolysis of sugar cane bagasse to produce xylose"***. Catalysis Today, 63, pp. 257-265.
86. Lavarack, B. P., Griffin, G. J. & Rodmanc, D. (2002) ***"The acid hydrolysis of sugarcane bagasse hemicelluloses to produce xylose, arabinose, glucose and other products"***. Biomass and Bioenergy, 23, pp. 367-380.
87. Leelavatcharamas, V., Moosopin, K. & Prajummuang, P. (2013) ***"Enzymatic hydrolysis of cassava pulp in pilot scale bioreactor for ethanol production"***. Current Opinion in Biotechnology, 24, (Supplement 1)**,** pp. S135.
88. Lehninger, A. (1988) ***"Bioquímica"***.
89. Lenihan, P., Orozco, A., O´Neill, E., Ahmad, M. N. M., Rooney, D. W. & Walker, G. M. (2010) ***"Dilute acid hydrolysis of lignocellulosic biomass."***. Chemical Engineering Journal, 156, pp. 395-403.
90. Levenspiel, O. (1987) ***"Ingeniería de las Reacciones Químicas"***.Reverté S.A. Barcelona, España.
91. Li, C., Yoshimoto, M., Tsukuda, N., Fukunaga, K. & Nakao, K. (2004) ***"A kinetic study on enzymatic hydrolysis of a variety of pulps for its enhancement with***

continuous ultrasonic irradiation". Biochemical Engineering Journal, 19, pp. 155–164.

92. Mah, R. (1990) ***"Chemical Process Structures an Information Flows"***.New York, USA.
93. Majozi, T. & Zhu, X. (2001) ***"A Novel Continuous -Time MILP Formulation for Multipurpose Batch Plants"***. Industrial and Engineering Chemistry Research, 40, (25)**,** pp. 5935-5949.
94. Majozi, T. (2010). ***"Introduction to Batch Chemical Processes"*** En: Batch Chemical Process Integration. Analysis, Synthesis and Optimization, Editor Springer Science+Business Media B.V, New York, USA.
95. Mayo, O. (2005) ***"Técnicas Básicas de Optimización"***.Ciudad de La Habana, Ed. Félix Varela. ISBN: 959-258-660-8
96. Méndez, C. A., Cerdá, J., Grossmann, I. E., Harjunkoski, I. & Fahl, M. (2006) ***"State of The Art Review of Optimization Methods for Short Term Scheduling of Batch Processes"***. Computers and Chemical Engineering, 30, pp. 913-946.
97. Mesa, L. (2010) ***"Estrategia Investigativa para la Tecnología de Obtención de Etanol y Coproductos del Bagazo de la Caña de Azúcar"***. Tesis en Opción al Grado Científico de Doctor en Ciencias Técnicas, Universidad Central Marta Abreu de Las Villas, Departamento de Ingeniería Química, Santa Clara.
98. Mesa, L., González, E., Cara, C., González, M., Castro, E. & Mussatto, S. I. (2011a) ***"The effect of organosolv pretreatment variables on enzymatic hydrolysis of sugarcane bagasse"***. Chemical Engineering Journal, 168, pp. 1157-1162.
99. Mesa, L., González, E., Romero, I., Ruiz, E., Cara, C. & Castro, E. (2011b) ***"Comparison of process configurations for ethanol production from two-step pretreated sugarcane bagasse"***. Chemical Engineering Journal 175, pp. 185–191.
100. Modi, A. & Karimi, I. (1989) ***"Design of multiproduct batch processes with finite intermediate storage"***. Computer and Chemical Engineering, 13, (1-2)**,** pp. 127.
101. Montagna, J. M., Vecchietti, A. R., Iribarren, O. A., Pinto, J. M. & Asenjo, J. A. (2000) ***"Optimal Design of Protein Production Plants with Time and Size Factor Process Models"***. Biotechnology Progress, 16, pp. 228-237.

102. Morales, M. (2012) ***"Estrategia para la reconversión de una industria integrada de azúcar y derivados para la producción de etanol y coproductos a partir del bagazo."***. Tesis en Opción al Grado Científico de Doctor en Ciencias Técnicas, Universidad Central Marta Abreu de Las Villas, Departamento de Ingeniería Química, Santa Clara.

103. Morales, M., González, E., Mesa, L. & Castro, E. (2013) ***"Estrategia de reconversión de la industria diversifivada de la caña de azúcar para la producción conjunta de bioetanol y coproductos"***. Revista Facultad de Ingeniería Universidad de Antioquia. Colombia, (66)**,** pp. 189-198.

104. Nielsen, J., Villadsen, J. & Liden, G. (2003) ***"Bioreaction Engineering Principles"***.Second Edition. New York. ISBN: 0-306-47349-6

105. Noratiqah, K., Madihah, M. S., Siti, B., Shaza, M., Suraini, A. & Kamarulzaman, K. (2013) ***"Statistical optimization of enzymatic degradation process for oil palm empty fruit bunch (OPEFB) in rotary drum bioreactor using crude cellulase produced from Aspergillus niger EFB1"***. Biochemical Engineering Journal, 75, pp. 8-20.

106. Pan, X., Arato, C., Gilkes, N., Gregg, D., Mabee, W., Pye, K., Xiao, Z., Zhang, X. & Saddler, J. (2005) ***"Biorefining of softwoods using ethanol organosolv pulping: Preliminary evaluation of process streams for manufacture of fuel-grade ethanol and co-products"***. Biotechnology and Bioengineering, 90, (4)**,** pp. 473-481.

107. Pantelides, C. C. (1993) ***"Unified frameworks for optimal process planning and scheduling"*** En: Second international conference on foundations of computer-aided process operations. 253-274,

108. Parajó, J. C., Santos, V. & Río, F. D. (1995) ***"Hidrólisis de la fracción hemicelulósica de la Madera de pino I. Cinética y distribución de productos en operación a presión atmosférica"***. AFINIDAD, 52, pp. 162-170.

109. PCC (2012) ***"Partido Comunista de Cuba. Compendio de Documentos aprobados en el VI Congreso del PCC y Primera Conferencia Nacional del PCC"***. Editora política, pp. 34.

110. Peñuela, M., Nascimento, J., Bezerra, M. & Pereira, N. (2007) ***"Enzymatic Hydrolysis Optimization to Ethanol Production by Simultaneous Saccharification and Fermentation"***. Applied Biochemistry and Biotechnology, 137-140, (12)**,** pp. 141-154.

111. Percival, Z. & Geoffrey, M. (2008) ***"Efficient Sugar Release by the Cellulose Solvent-Based Lignocellulose Fractionation Technology and Enzymatic Cellulose Hydrolysis"***. J. Agricultural & Food Chemistry, 56, pp. 7885.

112. Pérez, N. (2013) ***"Utilización del bagazo de la caña de azúcar para la obtención de celulosa y etanol"***. Trabajo de Diploma, Universidad Central Marta Abreu de Las Villas, Departamento de Licenciatura en Química, Santa Clara.

113. Pernalete, Z., Pina, F. & Suarez, M. (2008) ***"Fraccionamiento del bagazo de caña de azúcar mediante tratamiento amoniacal:efecto de la humedad del bagazo y de la carga de amoniaco"***.

114. Peters, M. S. & Timmerhaus, K. D. (1968) ***"Plant Design and Economics for Chemical Engineers"***.Second Edition. La Habana.

115. Pinto, J.-M., Montagna, J. M., Vecchietti, A. R., Iribarren, O. A. & Asenjo, J. A. (2001) ***"Process Performance Models in the Optimization of Multiproduct Protein Production Plants."***. Biotechnological Bioengineering, 74, pp. 451.

116. Ramírez, M. & Fraga, E. (2010) ***"Comparative Modelling and Optimization of Different Pretreatment Technologies for Bioethanol Production"*** En: IV International Symposium on Chemistry (SIQ´2010) and II Latin-American Seminar on Life Cycle Analysis. Santa Clara,

117. Ravemark, D. E. (1995) ***"Optimal model for design and operation of chemical batch processes"***. Thesis for the degree of Doctor of Technical Sciences, Swiss Federal Institute of Technology, Zurich.

118. Ravemark, D. E. & Rippin, D. W. T. (1998) ***"Optimal Design of Multiproduct Batch Plants"***. Computer and Chemical Engineering, 22, pp. 177.

119. Reklaitis, G. V. (1990) ***"Progress and Issues in in Computer-Aided Batch Process Design"***. FOCAPD Proc. New York, Elsevier.

120. Rippin, D. W. T. (1983) ***"Design and operation of multiproduct and multipurpose batch plants. An analysis of problem structure"***. Computer and Chemical Engineering, 7, (4)**,** pp. 463-481.

121. 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)**,** pp. 143-152.

122. Rodríguez, M., Gimeno, L., Passos, C. A. & Campos, M. D. (1996) ***"Reactive Scheduling Approach for Multipurpose Chemical Batch Plants"***. Computer and Chemical Engineering, 20, pp. S1215-S1220.

123. Sabadí, J. (2010) ***"Metodología de Apoyo a la Síntesis y Dirección de Procesos en la Casa de Calderas del Ingenio Azucarero"***. Tesis en Opción al Grado científico de Doctor en Ciencias Técnicas, Instituto Cubano de los Derivados de la Caña de Azúcar, La Habana.

124. Saeman, J. F. (1945) ***"Kinetics of wood saccharification. Hydrolysis of cellulose and descomposition of sugars in dilute acid at high temperature"***. Industrial and Engineering Chemistry Research, 37, pp. 43-52.

125. Salomone, H. E. & Iribarren, O. A. (1992) ***"Posynomial Modeling of Batch Plants: A procedure to include process decision variables"***. Computer and Chemical Engineering, 16, (3)**,** pp. 173-184.

126. Salomone, H. E., Montagna, J. M. & Iribarren, O. (1994) ***"Dynamic Simulations in the Design of Batch Processes"***. Computer and Chemical Engineering, 18, (3)**,** pp. 191-204.

127. Sammak, B., Rousta, K., Tabari, Z. & Yazdanian, S. (2007) ***"Preliminary cost analysis on bioethanol plant. A report on the course bioethanol design"*** En: 6th National Energy Congress, June 12-13.

128. Sánchez, O. & Cardona, C. (2005) ***"Producción biotecnológica de alcohol carburante I: obtención a partir de diferentes materias primas"***. Interciencia, 20, (11)**,** pp.

129. Scenna, N., Ferrero, M. B. & Chiotti, O. J. A. (1999). ***"Optimización"*** En: Modelado, Simulación y Optimización de Procesos Químicos, Editor Nicolás Scenna.

130. Segel, I. H. (1995) ***"Enzyme kinetics: Behavior and analysis of rapid equilibrium and steady state approach"***. Enzymes as biological catalyst, pp. 1-17.

131. Seider, W. D., Seader, J. D. & Lewin, D. R. (2003) ***"Product and Process Design Principles. Synthesis, Analysis, and Evaluation"***.Second Edition.

132. Smith, J. M. (1991) ***"Chemical Engineering Kinetics"***. McGraw-Hill Book Company. 0-07-058710-8

133. Smith, R. (2005) ***"Chemical Process Design and Integration"***.England. ISBN: 0-471-48680-9

134. Sun, Y. & Cheng, J. (2002) ***"Hydrolysis of lignocellulosic materials for ethanol production: a review"***. Bioresource Technology 83, pp. 1-11.

135. Tan, K. T., Lee, K. T. & Mohamed, A. R. (2008) ***"Role of energy policy in renewable energy accomplishment: The case of second - generation bioethanol"***. Energy Policy, 36, pp. 3360-3365.

136. Téllez-Luis, S. J., Ramírez, J. A. & Vázquez, M. (2002) ***"Mathematical modelling of hemicellulosic sugar production from sorghum straw"***. Journal of Food Engineering, 52, pp. 285-291.

137. Viswanathan, J. & Grossmann, I. E. (1990) ***"A Combined Penalty Function and Outer-Approimation Method for MINLP Optimization"***. Computers and Chemical Engineering, 14, (7)**,** pp. 769.

138. Voudouris, V. T. & Grossmann, I. E. (1992) ***"Mixed-Integer linear programming reformulations for batch process design with discrete equipment sizes"***. Ind.Eng.Chem.Res., 31, (5)**,** pp. 1315-1325.

139. Voudouris, V. T. & Grossmann, I. E. (1996) ***"MILP model for scheduling and design of a special class of multipurpose batch plants"***. Computer and Chemical Engineering, 20, (11)**,** pp. 1335.

140. Yeh, N. C. & Reklaitis, G. V. (1987) ***"Syntesis of Batch / Semicontinuous Processes"***. Computer and Chemical Engineering, 11, pp. 639.

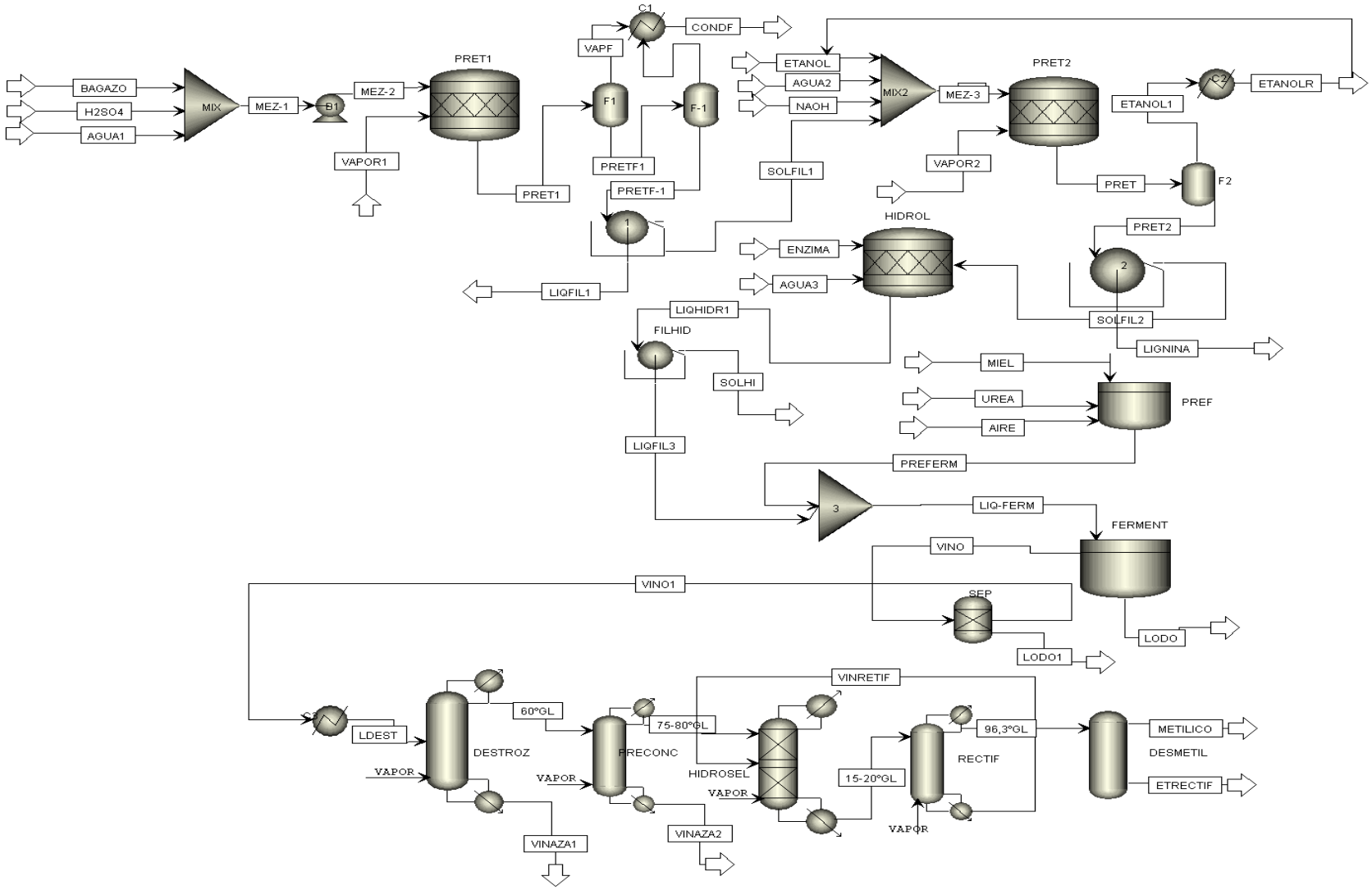
141. Yu, Q. & Ming, P. (2009) ***"Modeling and Optimization for Scheduling of Chemical Batch Processes"***. Chinese Journal of Chemical Engineering, 17, (1)**,** pp. 1-7.

142. Zhao, Y., Wang, Y., Zhu, J. Y., Ragauskas, A. & Deng, Y. (2008) ***"Enhanced enzimatic hydrolysis of spruce by alkaline pretreatment at low temperature"***. Biotechnology and Bioengineering, 99, (6)**,** pp. 1320-1328.

ANEXOS

ANEXOS

Anexo 1. Diagrama de flujo del proceso de obtención de etanol empleando hidrolizado de bagazo.

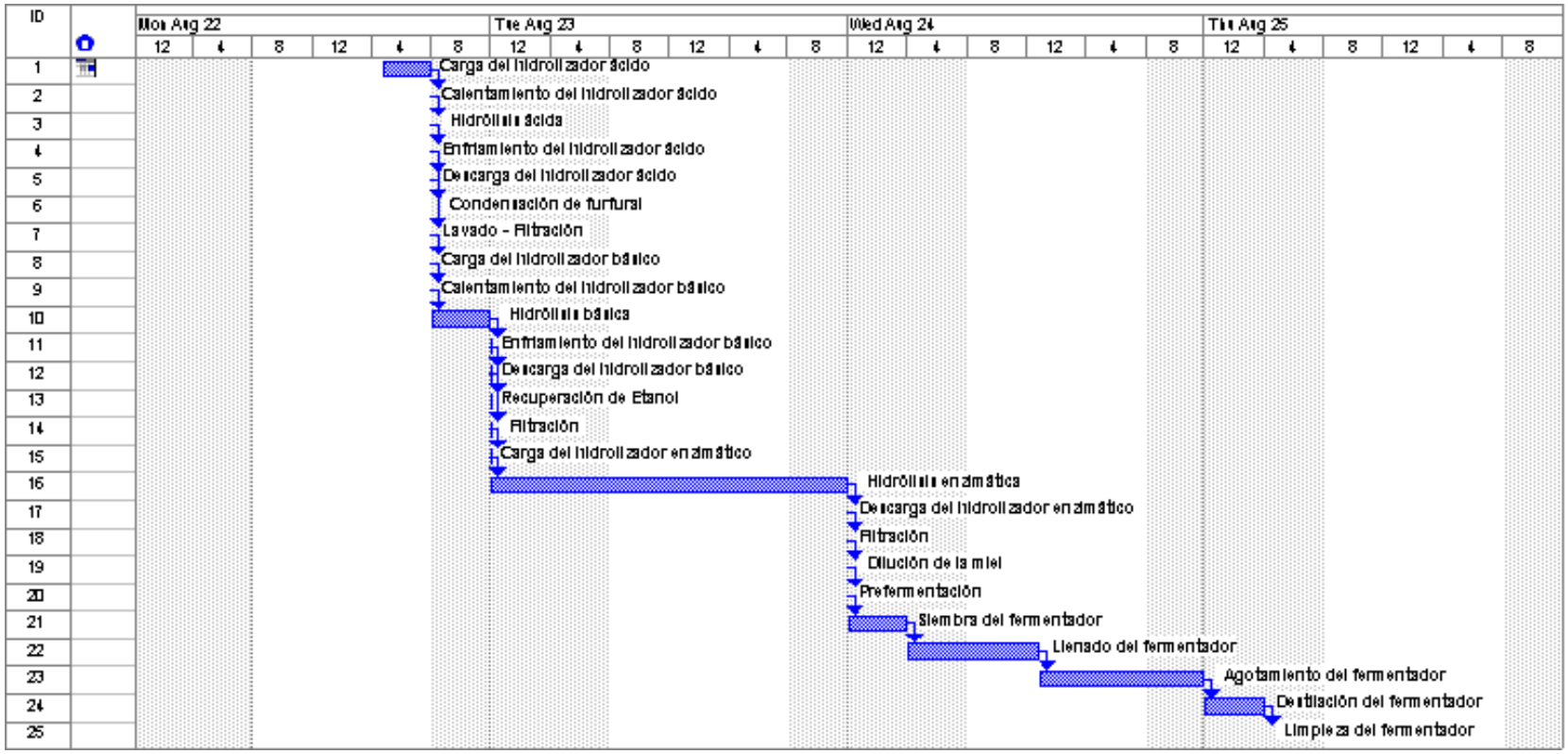


Anexo 2. Formas de conducción de las etapas y tiempos de duración *(Análisis preliminares)*.

Nº	**Etapa**	**Tipo de etapa**	**Tiempo**	**UM**
1	Carga del hidrolizador ácido	Discontinua	15	min
2	Calentamiento del hidrolizador ácido	Discontinua	30	min
3	Hidrólisis ácida	Discontinua	40	min
4	Enfriamiento del hidrolizador ácido	Discontinua	15	min
5	Descarga del hidrolizador ácido	Discontinua	15	min
6	Condensación de furfural	Continua	40	min
7	Lavado - Filtración	Continua	10	min
8	Carga del hidrolizador básico	Discontinua	15	min
9	Calentamiento del hidrolizador básico	Discontinua	30	min
10	Hidrólisis básica	Discontinua	1,0	h
11	Enfriamiento del hidrolizador básico	Discontinua	15	min
12	Descarga del hidrolizador básico	Discontinua	15	min
13	Recuperación de Etanol	Continua	10	min
14	Filtración	Continua	10	min
15	Carga del hidrolizador enzimático	Discontinua	15	min
16	Hidrólisis enzimática	Discontinua	24	h
17	Descarga del hidrolizador enzimático	Discontinua	15	min
18	Filtración	Continua	10	min
19	Dilución de la miel	Discontinua	2	h
20	Prefermentación	Discontinua	4	h
21	Siembra del fermentador	Discontinua	1	h
22	Llenado del fermentador	Discontinua	8	h
23	Agotamiento del fermentador	Discontinua	12	h
24	Destilación del fermentador	Continua	6	h
25	Limpieza del fermentador	Discontinua	1	h
Tiempo Total del Proceso			***64,00***	***h***
			2,63	***d***

Anexo 3. Diagrama de Gantt obtenido con el Microsoft Project *(Análisis preliminares)*.

Título	Separadas
Comienzo del proyecto	8/22/2013 8:00:00 AM
Fin del proyecto	8/25/2013 7:55:00 AM
Duración	2.63 días



Anexo 4.1. Balances de masa y energía de la etapa de hidrólisis ácida.

Datos	Ecuaciones	Resultados
% ácido=1,25 %(base fibra seca) Relación sólido-líquido=1:4 H_1 = 4 t1 = 25˚C t2 = 175˚C Cp (bagazo) = 2,303 KJ/Kg˚C λvapor (9 atm) = 2778.65 KJ/Kg B = 260 666 Kg/dia *Composiciones del bagazo inicial:* Xglucosa(i) = 44,94 % Xxilosa(i) = 28,24 % Xlignina(i) = 18,93 % λvcf = 1997 KJ/Kg 500g bagazo ⟶ 30g furfural *Composiciones del sólido pretratado:* Xglucosa(s1) = 44,78% Xxilosa(s1) = 7,60 % Xlignina(s1) = 18,77 % hdad (s1) = 70 % E_1 = 75 % *Concentraciones en el líquido residual* % C(xilosa(l)) = 3.64g/l **2%** C(furfural(l))=12g/l 500g bag⟶Vc =	$G(i) = \frac{Xglu\cos a(i)}{100} \cdot B$ $X(i) = \frac{Xxilosa(i)}{100} \cdot B$ $L(i) = \frac{Xlignina(i)}{100} \cdot B$ Bs = G(i) + X(i) + L(i) A = B - Bs $Ac = \frac{B \cdot \%Ácido}{100}$ $Ag = (B \cdot H_1) - Ac$ Balance energético: Qg = Qc $Mcf = \frac{B \cdot 30}{500}$ $Qg = B \cdot Cp(bagazo) \cdot (t2 - t1) + Mcf \cdot \lambda vcf$ $Qc = Mv \cdot \lambda vapor$ $Mv = \frac{Qg}{\lambda vapor}$ $G(s1) = \frac{Xglu\cos a(s1) \cdot B \cdot E_1}{10000}$ $X(s1) = \frac{Xxilosa(s1) \cdot B \cdot E_1}{10000}$ $L(s1) = \frac{Xlignina(s1) \cdot B \cdot E_1}{10000}$ S_1 = G(s1) + X(s1) + L(s1) $Ag(s1) = \frac{hdad(s1) \cdot S_1}{100 - hdad(s1)}$ $Vcf = \frac{B \cdot 1000 \cdot 2500}{500 \cdot 1000}$	G(i)= 117143,30 Kg/d X(i) = 73612,08 Kg/d L (i) = 49344,07 Kg/d Bs= 240099,45 Kg/d A = 20566,55 Kg/d Ac = 3258,33 Kg/d Ag = 1039405,67 Kg/d Mcf = 15639,96 Kg/d Qg = 121280069,8 KJ/d Mv = 43647,12 Kg/d G (S_1) = 121815,74 Kg/d X (S_1) = 32609,32 Kg/d L (S_1) = 41387,24 Kg/d S_1 = 195812,3 Kg/d Ag (S1) = 456895,37 Kg/d Vcf = 1303330 L/d Furfural (l) = 15639,96 Kg/d X (l) = 5213,32 Kg/d Carga vol ácida =

2500ml $\rho\, mezcla\ ácida = 579\, {Kg}/{m^3}$	$Furfural\,(l) = \frac{Vcf \cdot c(\,furfural\,(l))}{1000}$ $X\,(l) = \frac{B \cdot \%C(xilosa\,(l))}{100}$ $C\,\text{arg}\ a\ vol\ ácida\ =$ $\frac{G(i) + X\,(i) + L(i) + Ac + Ag + Mv}{\rho\, mezcla\ ácida}$	2290,86 m^3/d

Leyenda

t1: temperatura de entrada del bagazo a etapa de hidrólisis ácida (ºC)
t2: temperatura de salida del bagazo de la primera etapa de pretratamiento (ºC)
H_1: hidromódulo etapa ácida
Cp: capacidad calorífica del bagazo (KJ/Kg˚C)
λvapor: entalpía de cambio de fase del vapor a la presión de 9 atm (KJ/Kg)
B: cantidad de bagazo inicial (Kg/d)
Xglucosa (i): composición de glucosa en el bagazo inicial (%)
Xxilosa (i): composición de xilosa en el bagazo inicial (%)
Xlignina (i): composición de lignina en el bagazo inicial (%)
G (i): cantidad inicial de glucosa (Kg/d)
X (i): cantidad inicial de Xilosa (Kg/d)
L (i): cantidad inicial de Lignina (Kg/d)
Bs: Cantidad de bagazo en base seca (Kg/d)
A: cantidad de agua que contiene el bagazo que se alimenta (Kg/d)
Ac: cantidad de ácido sulfúrico necesario para el pretratamiento (Kg/d)
Ag: Cantidad en kg de agua que entra a la etapa (Kg/d)
Qg: Calor ganado (KJ/Kgdía)
Qc: Calor cedido (KJ/Kgdía)
Mcf: masa de condensado de furfural (Kg/día)
λvcf: Entalpía de cambio de fase de los vapores furfurílicos (KJ/Kg)
Mv: masa de vapor necesario en la Hidrólisis ácida (Kg/d)
Xglucosa (s1): composición de glucosa en el sólido pretratado (%)
Xxilosa(s1): composición de xilosa en el sólido pretratado (%)
Xlignina(s1): composición de lignina en el sólido pretratado (%)
E_1: eficiencia de recuperación de la etapa de hidrólisis ácida (%)
hdad(s): humedad del sólido pretratado (70 %)
G (s1): cantidad de glucosa en el sólido a la salida del primer tratamiento (Kg)
X (s1): cantidad de xilosa en el sólido a la salida del primer tratamiento (Kg)
L (s1): cantidad de lignina en el sólido a la salida del primer tratamiento (Kg)
S_1: Cantidad de sólido a la salida del primer tratamiento (Kg)
Ag (s1): Agua contenida en el bagazo pretratado (Kg)
Vcf: volumen de condensado de furfural (L)
F (l): Cantidad de furfural en el líquido residual (Kg)
X (l): Cantidad de Xilosa en el líquido residual (Kg)

Anexo 4.2. Balances de masa y energía de la etapa de hidrólisis básica.

Datos	Ecuaciones	Resultados
% etanol = 30 % (base fibra seca) % NaOH = 3 % (base fibra seca) Relación sólido-líquido = 1:7 R S/L_2 = 0.14 H_2 = 7 t1= 60˚C t2 = 185˚C ρ(etanol) = 0,78934 Kg/L ρ(NaOH) = 1,2356 Kg/L Cp(bagazo) = 2,30 KJ/Kg˚C λvapor(9 atm) = 2778,65 KJ/Kg hdad2 = 42 % *Composiciones del sólido a la salida del pretratamiento 2:* Xglucosa(s2) = 68,67 % Xxilosa(s2) = 8,86 % Xlignina(s2) = 18,35 % E_2 = 82 % $\rho\, mezcla\ \ básica = 856\ Kg/m^3$	$Et = \frac{\%\, etanol \cdot H_2 \cdot S_1}{100}$ $NaOH = \frac{\%\, NaOH \cdot S_1}{100}$ $Ag_2 = (S_1 \cdot H_2) - Et - NaOH - Ag(S_1)$ Balance energético Qg=Qc $Qg = S_1 \cdot Cp(bagazo) \cdot (t2 - t1)$ $Qc = Mv \cdot \lambda vapor$ $Mv = \frac{Qg}{\lambda vapor}$ $E_{real} = \frac{E_2 \cdot E_1}{100}$ $G(s2) = \frac{E_{real}}{100} \frac{Xglucosa(s2)}{100} B$ $X(s2) = \frac{E_{real}}{100} \frac{Xxilosa(s2)}{100} B$ $L(s2) = \frac{E_{real}}{100} \frac{Xlignina(s2)}{100} B$ $S_2 = G(s2) + X(s2) + L(s2)$ $Agua(S2) = \frac{hdad_2 * S_2}{100 - hdad2}$ $G(I_2) = G(s1) - G(s2)$ $X(I_2) = X(s1) - X(s2)$ $L(I_2) = L(s1) - L(s2)$ $L_2 = G(I_2) + X(I_2) + L(I_2)$ $Agua(I_2) = Ag(S_1) + Ag_2$ $C\,\text{arg}\ a\ \ vol\ básica\ =$ $\frac{S_1 + Et + NaOH\ + Ag_2 + Mv}{\rho\, mezcla\ básica}$	Et = 411205,83 Kg/d NaOH = 5874,37 Kg/d Ag_2 = 496710,53 Kg/d Qg = 56296036,25 KJ/d Mv = 20260,21 Kg/d E_{real} = 61,5 % G (S_2) = 110084,6 Kg/d X (S_2) = 14203,43 Kg/d L (S_2) = 29416,8 Kg/d S_2 = 153704,83 Kg/d Agua(S_2) = 111303,5 Kg/d G (I2) = 11731,14 Kg/d X (I2) = 18405,89 Kg/d L (I2) = 11970,44 Kg/d L_2 = 42107,47 Kg/d Agua (I_2)= 953605,9 Kg/d Carga vol básica = 1319 m^3/d

Leyenda

t1: temperatura de entrada del bagazo a etapa de hidrólisis básica (ºC)

t2: temperatura de salida del bagazo de la segunda etapa de pretratamiento (ºC)

H_2: hidromódulo etapa básica
Cp: capacidad calorífica del bagazo (KJ/Kg˚C)
λvapor: entalpía de cambio de fase del vapor a la presión de 9 atm (KJ/Kg)
B: cantidad de bagazo inicial (Kg/d)
S_1: Cantidad de sólido a la entrada del segundo pretratamiento (Kg/d)
Et: Cantidad de etanol que se suministra a la etapa de hidrolisis básica (Kg/d)
NaOH: Cantidad de hidróxido de sodio que se suministra a la etapa de hidrolisis básica (Kg/d)
hdad2: Humedad contenida en el sólido S_1 a la entrada del segundo pretratamiento (%)
Ag_2: Cantidad de agua que se suministra a la etapa de hidrolisis básica (Kg/d)
Xglucosa (s1): composición de glucosa a la entrada del segundo pretratamiento (%)
Xxilosa (s1): composición de xilosa a la entrada del segundo pretratamiento (%)
Xlignina (s1): composición de lignina a la entrada del segundo pretratamiento (%)
G (s2): cantidad de glucosa en el sólido a la salida del segundo pretratamiento (Kg/d)
X (s2): cantidad de xilosa en el sólido a la salida del segundo pretratamiento (Kg/d)
L (s2): cantidad de lignina en el sólido a la salida del segundo pretratamiento (Kg/d)
Agua (s2): cantidad de agua en el sólido a la salida del segundo pretratamiento (Kg/d)
Mv: masa de vapor necesario en la hidrólisis básica (Kg/d)
E_2: eficiencia de recuperación de la etapa de hidrólisis básica (%)
E_{real}: eficiencia real de recuperación de la etapa de hidrólisis básica (%)
G (l_2): Cantidad de glucosa presente en el líquido obtenido en el segundo pretratamiento (Kg/d)
X (l_2): Cantidad de xilosa presente en el líquido obtenido en el segundo pretratamiento (Kg/d)
L (l_2): Cantidad de lignina presente en el líquido obtenido en el segundo pretratamiento (Kg/d)
L_2: Cantidad de líquido obtenido en el segundo pretratamiento (Kg/d)
Agua (l_2): Cantidad de agua presente líquido obtenido en el segundo pretratamiento (Kg/d)

Anexo 4.3. Balances de masa y energía de la etapa de hidrólisis enzimática.

Datos	Ecuaciones	Resultados
S_2= 153704,835 kg/d G(s2)= 110084.5955 kg/d X(s2)= 14203.4296 kg/d L(s2)= 29416.81 Kg/d Cs = 10 % sólido C_E=20 UPF/g = 0,305 ml/g ρ(bagazo) = 80 Kg/m^3 ρ(agua) = 1000 Kg/m^3 $hdad_3$ = 60,5 % TCG = 0,7304 TCX = 0,75	$Mt = \frac{S_2 \cdot 100}{Cs}$ $F_{Bagazo} = \frac{S_2}{\rho(bagazo) \cdot 24}$ $F_{Enzima} = C_E \frac{S_2 \cdot 1000}{24 \cdot (1*10^6)}$ $L_{Enzimático} = \frac{Mt \cdot 90}{100 \cdot 24}$ $F_{(agua+enzima)} = \frac{L_E}{\rho(agua)}$ $F_{agua} = F_{(agua+enzima)} - F_{Enzima}$ $F_{total} = F_{agua} + F_{Enzima} + F_{Bagazo}$ $G_{(S3)} = G_{(S2)} - (G_{(S2)} \cdot TCG)$ $X_{(S3)} = X_{(S2)} - (X_{(S2)} \cdot TCX)$ $L_{(S3)} = L_{(S2)}$ $S_3 = G_{(S3)} + X_{(S3)} + L_{(S3)}$ $Agua_{(S3)} = \frac{S_3 \cdot hdad_3}{(100 - hdad_3)}$ $G\,l_3 = G(S_2) - G(S_3)$ $X\,l_3 = X(S_2) - X(S_3)$ $Agua\,l_3 = L_E - Agua_{(S3)}$ $L_3 = G\,l_3 + X\,l_3 + Agua\,l_3$	Mt=1537048,3 Kg/dia F_{Bagazo}=80,05 m^3/h F_E=1,95 m^3/h L_E=57639,31 Kg/h = 1383343,44 Kg/d $F_{(agua + enzima)}$=57,6 m^3/h $F_{(agua)}$ = 55,65 m^3/h F_{total} = 137,65 m^3/h G (s3) = 30054,7 Kg/d X (s3) = 3550,9 Kg/d L (s3) = 29416,81 Kg/d S_3 = 63022,41 Kg/d Agua (s3)=96527,99 Kg/d G (l_3)=80029,89 Kg/d X (l_3)=10652,53 Kg/d Agua(l_3)=1286815,45 Kg/d L_3 = 1377497,87 Kg/d

Leyenda
Mt: masa total que incluye el sólido y líquido enzimático
L_E: Líquido enzimático (m^3/h)
Cs: Carga de sólido

F_{Bagazo}: Flujo de bagazo (m^3/h)
C_E: carga enzimática
F_E: Flujo de enzima (m^3/h)
$F_{(agua + enzima)}$:Flujo de agua mas enzima (m^3/h)
$F_{(agua)}$:Flujo de agua (m^3/h)
F_{total}: Flujo total de entrada a la etapa de hidrólisis enzimática (m^3/h)
$hdad_3$: Humedad contenida en el sólido residual que sale de la etapa de hidrólisis enzimática (%)
G (s2): cantidad de glucosa en el sólido a la salida del segundo pretratamiento (Kg/d)
X (s2): cantidad de xilosa en el sólido a la salida del segundo pretratamiento (Kg/d)
L (s2): cantidad de lignina en el sólido a la salida del segundo pretratamiento (Kg/d)
G (s3): cantidad de glucosa en el sólido a la salida de la hidrólisis enzimática (Kg/d)
X (s3): cantidad de xilosa en el sólido a la salida de la hidrólisis enzimática (Kg/d)
L (s3): cantidad de lignina en el sólido a la salida de la hidrólisis enzimática (Kg/d)
TCG: Tasa de conversión de glucosa
TCX: Tasa de conversión de xilosa
Agua (s3): cantidad de agua en el sólido a la salida de la hidrólisis enzimática (Kg/d)
L_3: Cantidad de líquido obtenido a la salida de la hidrólisis enzimática (Kg/d)
G (l_3): Cantidad de glucosa presente en el líquido obtenido a la salida de la hidrólisis enzimática (Kg/d)
X (l_3): Cantidad de xilosa presente en el líquido obtenido a la salida de la hidrólisis enzimática (Kg/d)
Agua (l_3): Cantidad de agua presente en el líquido obtenido a la salida de la hidrólisis enzimática (Kg/d).

Anexo 5. Programación en Matlab de la etapa de hidrólisis ácida.

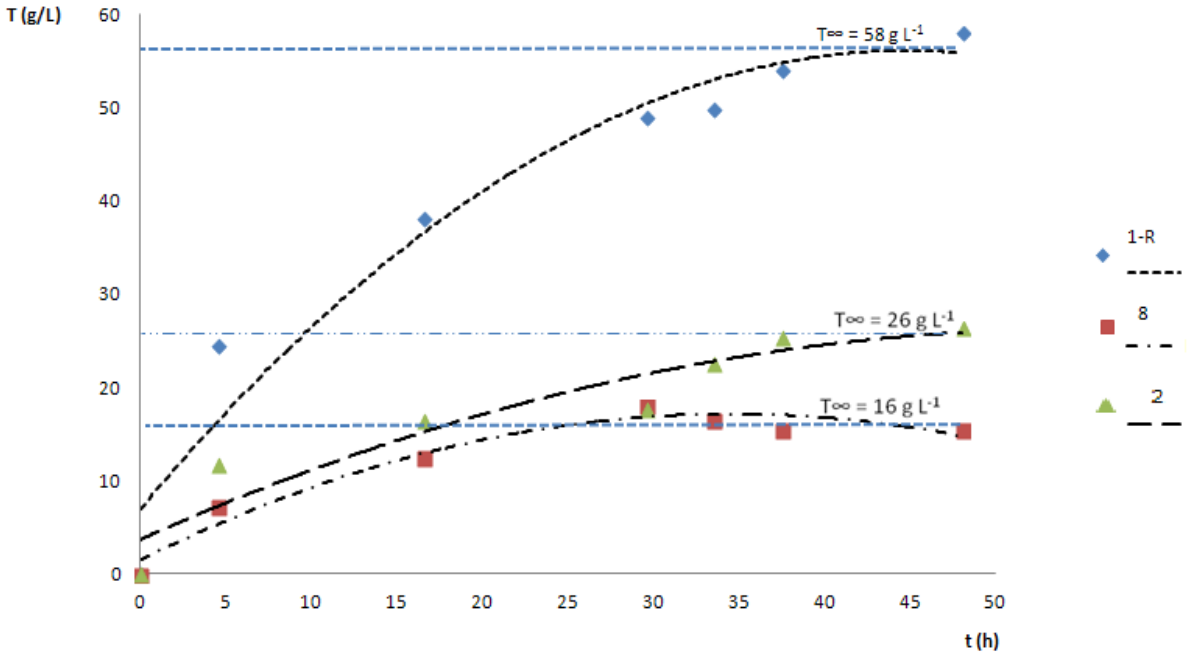
```
%k es la constante de la velocidad que depende de la temperatura
n=4; % numero de reactores ácidos
T=448;
D=569;%densidad promedio de carga volumétrica
Mb=260666;%masa de bagazo
Ma=3254;%masa de acido sulfúrico
Mw=260666;%masa de agua
Mv=58008;%masa de vapor
Mt=(Mb+Ma+Mw+Mv)/(60*24) %masa total en la reacción kg/min
Vc=Mt/D;%carga volumétrica m3/min
CoA=0.0125;%concentración inicial de acido sulfúrico
tc=45; %tiempo de carga
tk=35; %tiempo de calentamiento
te=20; % tiempo de enfriamiento
td=45; % tiempo de descarga
ta=tc+tk+te+td; %
%disp('para la velocidad de desprendimiento de xilosa');
k3=6.92*(10^17)*exp(-9899.8/T);
x=0.85;
%%%%%%%%
Q3=[];
for i=0:0.01:x
Q=quad(@test1,0,i);%integrates the function
Q3=[Q3,Q];
end
Q3;
q1=CoA/(k3*(CoA^4.63));
t=q1*Q3;%tiempo de reacción
tt=t+ta; %tiempo total
Vq=(tt*Vc);%m3
V=Vq;%volumen de reactor total
Vr=max(V);
Vcr=(Vr/n)+0.2*(Vr/n) %m3 volumen de cada ractor
tbr=tt/n %h tiempo de batch
tb=max(tbr)%tiempo de batch min
nb=Vc*24*60/Vr
r=[0:0.01:x];
W2=[r;t]';
%%%%%%%%
R=[400 500];
O=(R(1,2)-R(1,1))/100;
T3=[R(1,1):O:R(1,2)];
CoA=0.0125;%concentración inicial de ácido
%disp('para la velocidad de desprendimiento de lignina');
k3=6.92*(10^17)*exp(-9899.8./T3);
%%%%%%%%
Q3=[];
for i=x
Q=quad(@test1,0,i);%integrates the function
Q3=[Q3,Q];
end
Q3;
q1=(CoA./(k3.*(CoA.^4.63)));
tao1=q1.*Q3;
taom1=max(tao1);
W3=[T3;tao1]';
figure(2),plot(t,r,'b'),title('Tiempo vs Conversión'),xlabel('t (h)'),...
   ylabel('Conversión'),grid('on'),legend('Desprendimiento de Xilosa',4)
disp('        X       tiempo'),disp(W2)
```

Anexo 6. Programación en Matlab de la hidrólisis básica

```
%k es la constante de la velocidad que depende de la temperatura
T=468;
F=6.47*12*24;%flujo de entrada m3/dia
n=8;%numero de reactores
CoA=0.45;%concentracion inicial de ethanol
CoB=0.03;%concentracion inicial de hidroxido de sodio
%disp('para la velocidad de desprendimiento de lignina');
tc=45; %tiempo de carga
tk=35; %tiempo de calentamiento
te=20; % tiempo de enfriamiento
td=45; % tiempo de descarga
ta=tc+tk+te+td; %
m2=0.0094;
n2=0.037;
k3=2.099*exp(-251.37/T);
x=0.8;
l=0.1153;
M=CoB/CoA;
%%%%%%%%
Q3=[];
for i=0:0.01:x
Q=quad(@jany,0,i);%integrates the function
Q3=[Q3,Q];
end
Q3;
C2=CoA/(k3*CoA.^m2*CoB.^n2);
t=C2.*Q3;
tm1=max(t);
tt=(tm1+ta)/(24*60)
V=tt*F% volumen total m3
Vc=(V/n)+(0.2*(V/n)) %volumen de cada reactor m3
tbr=(tt/n);%tiempo de batch min
tb=max(tbr)*24*60 %tiempo de batch min
nb=F/V
r=[0:0.01:x];
W2=[r;t]';

%%%%%%%%%%%%%%%%
plot(t,r,'g'),title('Conversión vs Tiempo'),xlabel('t (min)'),...
   ylabel('Conversión'),grid('on'),legend('Desprendimiento de Lignina',4)
```

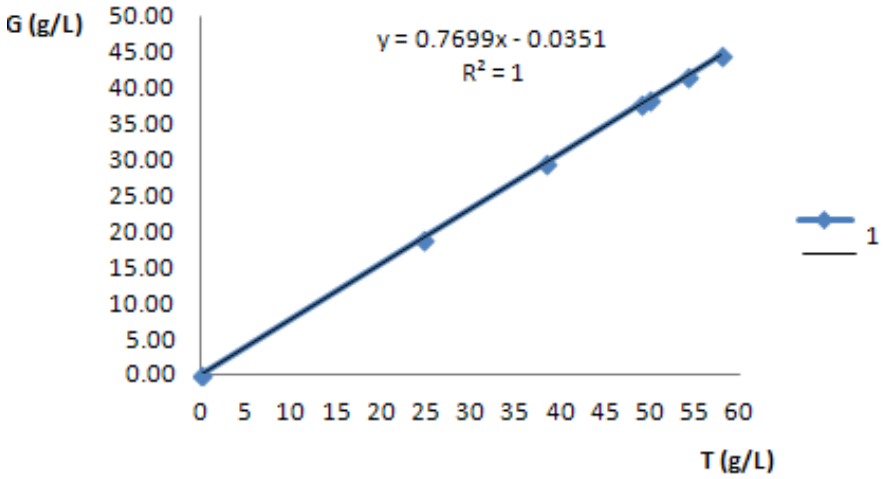
Anexo 7. Determinación de T_∞ en la aplicación de método pseudo-homogéneo de Michaelis-Menten reportado por *(Li et al., 2004)*.



Anexo 8. Determinación de *T(O+G)* en el tiempo para los experimentos 1-R y 8, en la etapa de hidrólisis enzimática.

Tiempo (h)	*T(O+G) en g/L*	
	1-R	***8***
0	0	0
4,5	24,53	7,29
16,5	38,22	12,50
29,5	48,99	18,06
33,5	49,92	16,54
37,5	54,04	15,59
48,0	58,00	15,50

Anexo 9. Gráfico de G - T para la obtención de K



Anexo 10. Determinación de la adecuación del modelo de hidrólisis enzimática.

ART exp (g/L)	*t exp (h)*	*t modelo (h)*
32,3	10	9,615
43,5	20	18,68
47,2	25	23,74
49,5	30	27,98
52,32	35	35,31

Comparación de dos muestras
Resumen Estadístico

	t exp	t mod
Frecuencia	5	5
Media	24,0	23,065
Varianza	92,5	93,6709
Desviación típica	9,61769	9,67837
Error estándar	4,30116	4,3283
Mínimo	10,0	9,615
Máximo	35,0	35,31
Rango	25,0	25,695
Asimetría tipi.	-0,538711	-0,235958
Curtosis típificada	-0,0100022	0,000397258

El StatAdvisor
Esta tabla muestra el resumen estadístico para las dos muestras de datos.
Comparación de las Desviaciones Típicas

	t exp	t mod
Desviación Típica	9,61769	9,67837
Varianza	92,5	93,6709
GL	4	4

Cociente de varianzas = 0,9875

95,0% Intervalos de Confianza
Desviación Típica det exp: [5,76228; 27,637]
Desviación Típica det mod: [5,79863; 27,8113]
Cociente de varianzas: [0,102816; 9,48447]

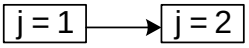
Contrastes F para comparar varianzas
Hipótesis nula: sigma1 = sigma2
(1) Hipótesis alt.: sigma1 < > sigma2
F = 0,9875 P-Valor = 0,990566
El StatAdvisor
Dado que el intervalo contiene el valor 1.0, no existe diferencia estadísticamente significativa entre las desviaciones típicas de las dos muestras para un nivel de confianza del 95,0 %.

Anexo 11. Ejemplo de obtención de la superestructura para dos etapas.

Alternativa 1: ap = 1

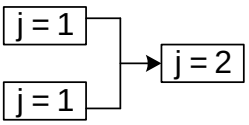
Una sola unidad

Alternativa 2: ap = 2



Etapas en serie

Alternativa 3: ap = 3

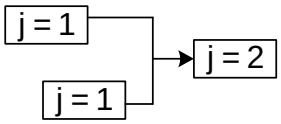


Unidades duplicadas en fase

$M_{131} = 0 \quad G_{131} = 2$

$M_{132} = 1 \quad G_{132} = 1$

Alternativa 4: ap = 4



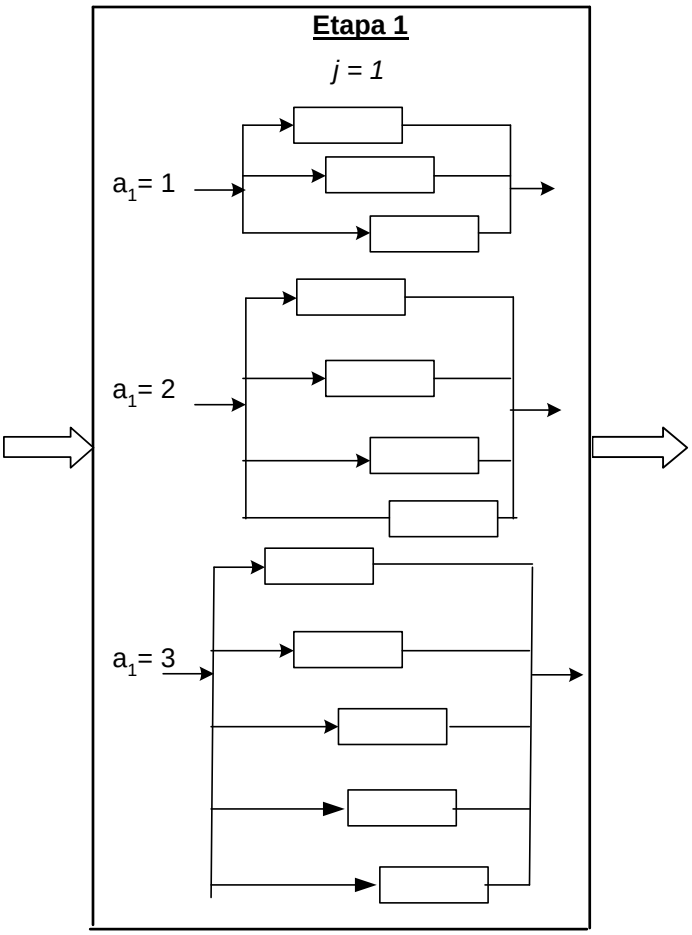
Unidades duplicadas fuera de fase

$M_{141} = 2 \quad G_{141} = 0$

$M_{142} = 1 \quad G_{142} = 1$

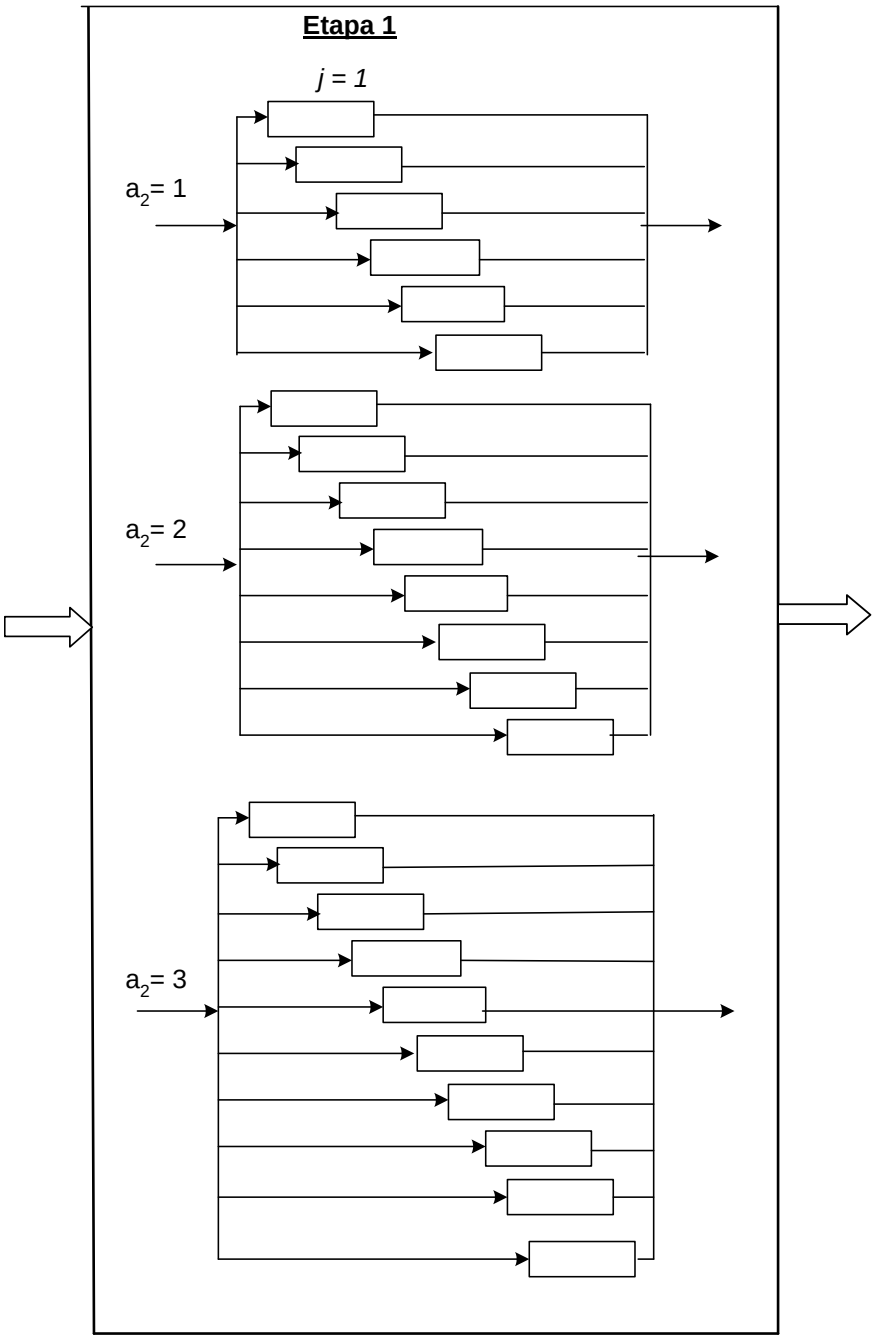
Anexo 12.1. Superestructura propuesta para la operación de pretratamiento ácido.

Pretratamiento 1 *(p = 1)*

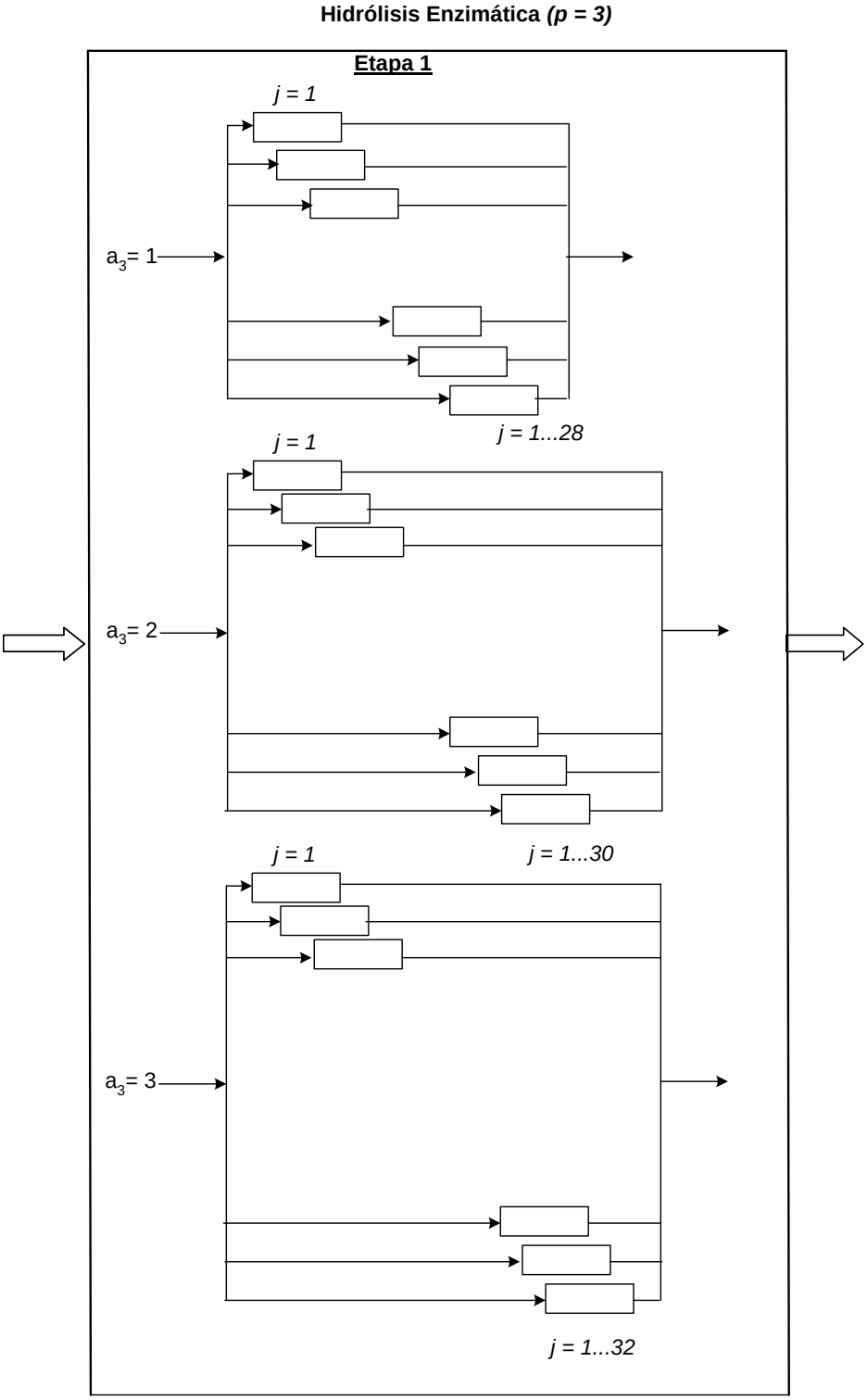


Anexo 12.2. Superestructura propuesta para la operación de pretratamiento básico.

Pretratamiento 2 *(p = 2)*

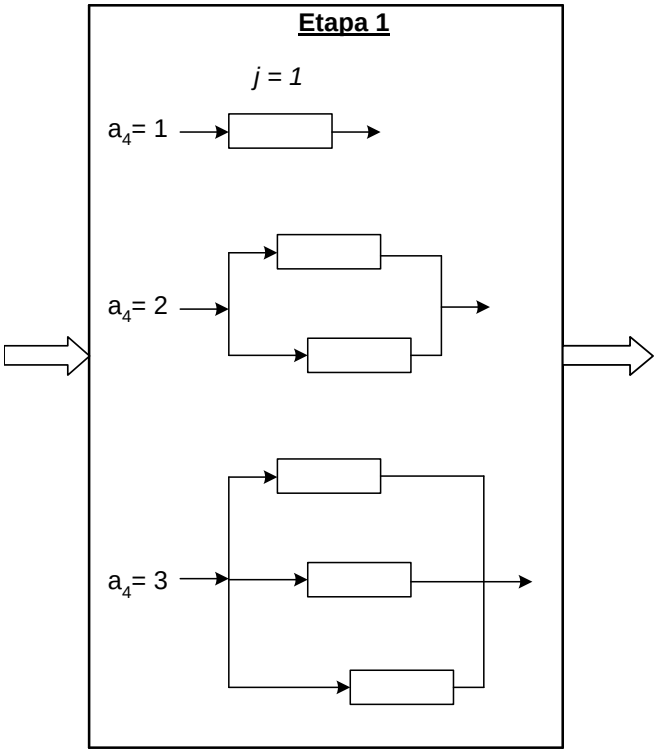


Anexo 12.3. Superestructura propuesta para la operación de hidrólisis enzimática.



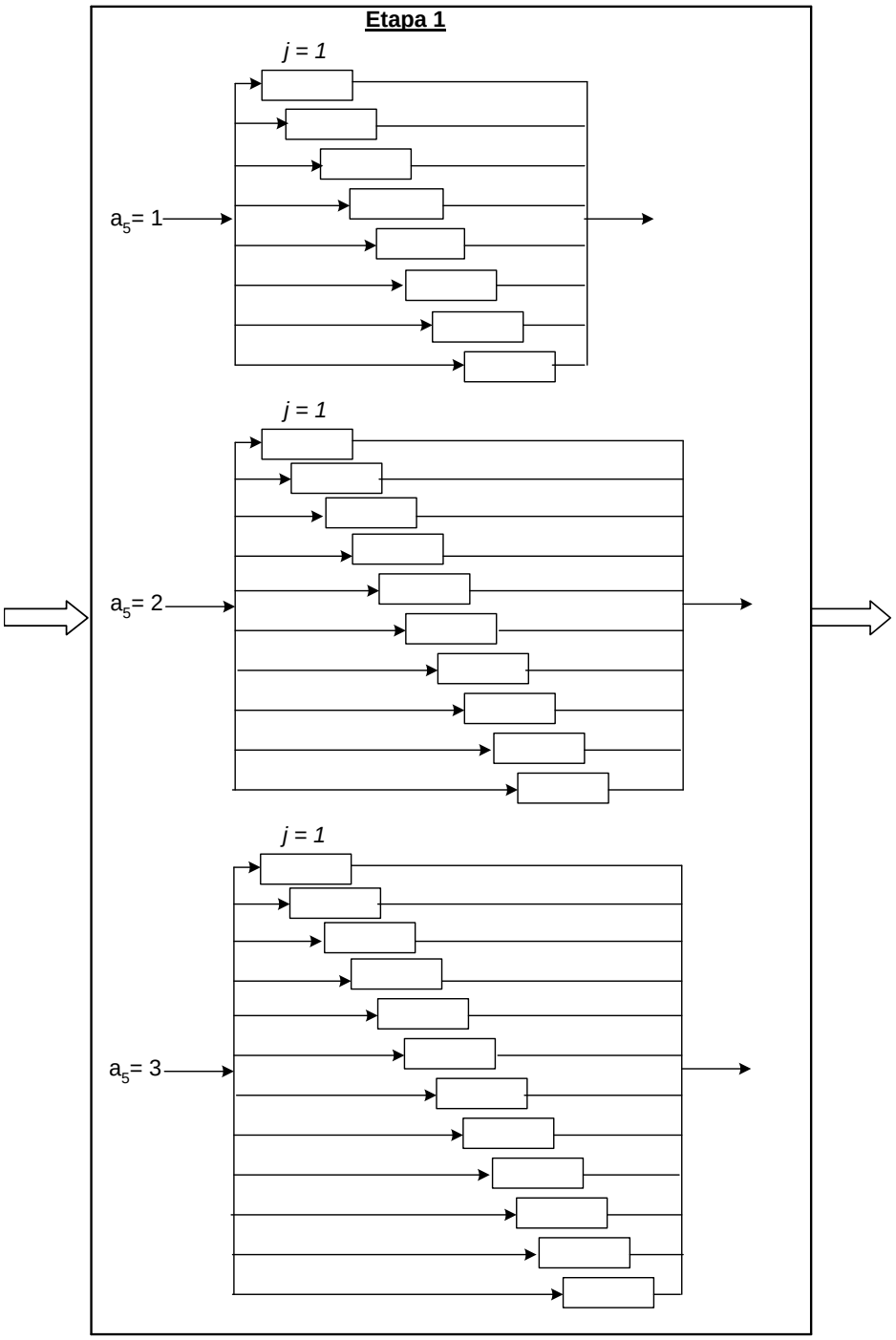
Anexo 12.4. Superestructura propuesta para la operación de prefermentación.

Prefermentación *(p = 4)*



Anexo 12.5. Superestructura propuesta para la operación de fermentación

Fermentación *(p = 5)*



Anexo 13. Balance de masa elemental para el crecimiento en la prefermentación.

Para la determinación en la prefermentación del rendimiento biomasa – sustrato, se aplican los balances de masa por elementos, donde se utiliza la glucosa como sustrato y el amoniaco como fuente de nitrógeno, obteniéndose el siguiente sistema:

$C_6H_{12}O_6 + d\ O_2 + c\ NH_3 \rightarrow e\ CH_{1,82}\ O_{0,58}N_{0,16} + g\ CO_2 + h\ H_2O$

C: $6 = e + g$

H: $12 + 3c = 1{,}82e + 2h$

O: $6 + 2d = 0{,}58e + 2g + h$

N: $c = 0{,}16e$

En el sistema existen cuatro ecuaciones y cinco incógnitas, por lo que es necesario buscar una quinta ecuación o determinar una de las incógnitas por otra vía. Según ***(Castellanos Estupiñán et al., 2001)***, esta vía puede ser la determinación del coeficiente 'e' auxiliados a partir del rendimiento:

$$(Yx/s)\ \ max. = e\left(\frac{\sigma_s \gamma_s}{\sigma_x \gamma_x}\right)$$ ***(Casas Alvero, 1998)***

Para darle solución al cálculo del rendimiento biomasa-sustrato es necesario primeramente el cálculo del Grado de Reductividad de los compuestos involucrados:

Grado de Reducción Reductividad**:** Se define el Grado de Reducción como el número de equivalentes de oxígeno requeridos para la oxidación completa de todo el compuesto orgánico que contiene en su estructura un átomo de Carbono de acuerdo con ***(Castellanos Estupiñán et al., 2001)***.

- Glucosa ($C_6H_{12}O_6$):Reducido a un Carbono (CH_2O)

$$\gamma_s = 4 + 2(1) - 1(2) = 4$$

- Saccharomyces Cerevisiae ($CH_{1,82}O_{0,58}N_{0,16}$), ***(Nielsen et al., 2003)***

$$\gamma_x = 4(1) + 1{,}82\ (1) - 0{,}58\ (2) - 0{,}16\ (3) = 4{,}18$$

Para realizar el cálculo de reductividad es necesario el conocimiento de los números de oxidación de cada compuesto, mostrados a continuación:

Carbono= 2+ Hidrógeno= 1+ Oxígeno= 2- Nitrógeno= 3 -

Para el cálculo de la Fracción másica de C en los compuestos involucrados, es necesario conocer la masa molar de cada compuesto, mostrados a continuación:

Carbono= 12 Hidrógeno=1 Oxígeno=16 Nitrógeno= 14

❖ Glucosa:

$$\sigma_s = \frac{6(12)}{6(12) + 12(1) + 6(16)} = 0,40$$

❖ Saccharomyces Cerevisiae :

$$\sigma_x = \frac{1(12)}{1(12) + 1,82(1) + 0,16(16) + 0,58(14)} = 0,48$$

Después de obtener el grado de reductividad y la fracción másica se realiza el cálculo del rendimiento máximo del microorganismo:

$$(Yx/s)_{Max} = \frac{\sigma_s \gamma_s}{\sigma_x \gamma_x} = \frac{(0,4 \cdot 4)}{(0,48 \cdot 4,18)} = 0,79 \; {}^{g\ Célula}\!/_{g\ Sustrato}$$

$$0,79 \; {}^{g\ Célula}\!/_{g\ Sustrato} \quad {}^{24,5\, g\ /\ mol}\!/_{180\ g\ /\ mol} = 5,8 \frac{mol\ Célula}{mol\ Sustrato}$$

A partir del rendimiento biomasa-sustrato obtenido, entonces se da paso al cálculo de los coeficientes estequiométricos, para ello es necesario la utilización de la ecuación de cálculo del coeficiente **c**, para dar paso luego al cálculo de los restantes coeficientes.

$$(Yx/s)_{max} = e \cdot ({}^{\sigma.Sutrato}\!/_{\sigma.Biomasa}) = e \cdot \frac{0,4}{0,489}$$

$$e = 5,8 \cdot \frac{0,4}{0,48} = 4,83$$

Tabla 13.1. Valores de los coeficientes estequiométricos a partir de los balances elementales.

Coeficiente	*Valor*
c	0,77
d	2,76
e	4,83
g	1,17
h	3,48

Una vez obtenidos todos los coeficientes, la reacción estequiométrica que describe esta operación de prefermentación es la siguiente:

$$C_6H_{12}O_6 + 2{,}7\ 6O_2 + 0{,}77\ NH_3 \rightarrow 4{,}83\ CH_{1,82}\ O_{0,58}N_{0,16} + 1{,}17\ CO_2 + 3{,}48\ H_2O$$

Anexo 14. Representación de la discretización de las ecuaciones diferenciales (3.14-3.17) mediante el método Trapezoidal *(Atkinson, 1989)*.

$$x_{paj,i+1} = x_{paj,i} + \frac{h_{paj}}{2}\left\{\begin{array}{l}\left[\mu_{\max,\,p}\left(\frac{s_{paj,i}}{s_{paj,i} + ks_p}\right) - \upsilon_p\right] x_{paj,i} \\ + \left[\mu_{\max,\,p}\left(\frac{s_{paj,i+1}}{s_{paj,i+1} + ks_p}\right) - \upsilon_p\right] x_{paj,i+1}\end{array}\right\} \quad (3.14)$$

$$s_{paj,i+1} = s_{paj,i} + \frac{h_{paj}}{2}\left\{\begin{array}{l}\left[\mu_{\max,\,p}\left(\frac{s_{paj,i}}{s_{paj,i} + ks_p}\right)\frac{x_{paj,i}}{y_{x/s,paj}}\right] \\ - \left[\mu_{\max,\,p}\left(\frac{s_{paj,i+1}}{s_{paj,i+1} + ks_p}\right)\frac{x_{paj,i+1}}{y_{x/s,paj+1}}\right]\end{array}\right\} \quad (3.15)$$

$$x^{muerte}_{paj,i+1} = x^{muerte}_{paj,i} + \frac{h_{paj}}{2}\left(\upsilon_p x_{paj,i} + \upsilon_p x_{paj,i+1}\right) \quad (3.16)$$

$$E_{paj,i+1} = E_{paj,i} + \frac{h_{paj}}{2}\left\{\begin{array}{l}\left[\mu_{\max,\,p}\left(\frac{s_{paj,i}}{s_{paj,i} + ks_p}\right)\frac{x_{paj,i}}{y_{et,p}}\right] \\ - \left[\mu_{\max,\,p}\left(\frac{s_{paj,i+1}}{s_{paj,i+1} + ks_{paj}}\right)\frac{x_{paj,i+1}}{y_{et,p}}\right]\end{array}\right\} \quad (3.17)$$

$\forall\, p \geq 1;\quad a = 1.....A_p;\quad j = 1.....C_p \qquad \forall\, i = 1.....n_{nodos} - 1$

Anexo 15. Programación del modelo en *GAMS 23.5*.

```
$TITLE  MODELO INTEGRADO DE LAS ETAPAS DE HIDROLISIS Y FERMENTACION PARA LA PRODUCCION DE
ETANOL
$OFFUPPER

SETS  H  HIDROLISIS  /HA,HB,HE/
    L  PARA LAS OPCIONES DE DUPLICACION /L1*L3/;

PARAMETERS
SIZEFACTOR(H)   FACTOR DE TAMANHO PARA EL DIMENSIONAMIENTO DE EQUIPOS EN M3 POR KG
      /HA = 0.00166, HB = 0.000957533, HE = 0.00239826/
ALFA(H)   COEFICIENTE DE COSTO DE INVERSIÓN

BETA(H)   EXPONENTE DE COSTO DE INVERSIÓN

CCF CAPITAL CHARGE FACTOR         /0.1/
CANUAL INDICE DE ACTUALIZACION ANUAL SEGÚN Chem Eng       /1.484/
      TCARGA    TIEMPO DE CARGA    /0.75/
      TCALEN    TIEMPO DE CALENTAMIENTO   /0.5833/
      TENFRIA   TIEMPO DE ENFRIAMIENTO    /0.333/
      TDESCARGA    TIEMPO DE DESCARGA     /0.75/
      TCARGAHB TIEMPO DE CARGA DE LA HIDROL BASICA /0.75/
      TCALENTHB TIEMPO DE CALENTAMIENTO DE LA HIDROL BASICA   /0.667/
      TENFRIAHB TIEMPO DE ENFRIAMIENTO DE LA HIDROL BASICA /0.583/
      TDESCHB  TIEMPO DE DESCARGA DE LA HIDROL BASICA  /0.75/
      TCARGAHE TIEMPO DE CARGA DE LA HIDROL ENZIMATICA /3/
      TCALENTHE TIEMPO DE CALENTAMIENTO DE LA HIDROL ENZIMATICA   /0/
      TENFRIAHE TIEMPO DE ENFRIAMIENTO DE LA HIDROL ENZIMATICA /0/
      TDESCHE  TIEMPO DE DESCARGA DE LA HIDROL ENZIMATICA  /2/
      A   ORDEN DE LA EXPRESION DE LA VELOCIDAD      /4.63/
      CAC  CONCENTRACION DEL ACIDO EN kg POR l   / 0.0125/
      kk constante que aparece en el tiempo de reacción enzimática en h-1 /0.735/
      Eo   constante que aparece en el tiempo de reacción enzimática en gr por l /42.2/
      TEMPPRETRATA   LA TEMPERATURA DEL PRETRATAMIENTO EN GRADOS K    /458/;
ALFA('HA')=32200;
BETA('HA')=0.41;

ALFA('HB')=32200;
BETA('HB')=0.41;

ALFA('HE')=14;
BETA('HE')=0.72;
SCALARS
* L3  CANTIDAD DE LIQUIDO ENZIMATICO OBTENIDO EN KG POR HORA
 HRANIO HORAS AL ANHO
* QTOTAL  PRODUCCION TOTAL DE LIQUIDO ENZIMATICO AL ANIO EN KG
 DENL3  DENSIDAD DEL LIQUIDO ENZIMATICO EN KG POR M3
 BINI   KG POR HR DE BAGAZO PROCESADOS EN LA HIDROLISIS;

HRANIO = 7200;
DENL3 = 920;
```

```
BINI = 260666/24;

TABLE MM(H,L)  NUMERO DE HIDROLIZADORES DUPLICADOS EN PARALELO FUERA DE FASE PARA CADA CASO
       L1     L2     L3
HA      3      4      5
HB      6      8      10
HE      28     30    32;
parameters
VX   velocidad de degradacion de la xilosa (kg por litro por min)
KCA0    PARAMETRO PARA EL TIEMPO DE REACCION
CB0   CONCENTRACION INICIAL DE NaOH   /0.03/
TEMP   TEMPERATURA DE LA REACCION EN GRADOS K /458/;

VX= 6.92E+17* exp(-9899.8/TEMPPRETRATA)*CAC**(4.63);
KCA0=0.2424*EXP(-1280/TEMP);
display VX, KCA0;

POSITIVE VARIABLES
COSTHIDROL
TIEMPO(H)  TIEMPO TOTAL CONSIDERANDO CARGA REACCION DESCARGA CALENTAMIENTO Y ENFRIAMIENTO
EN HORAS
VOL(H)   VOLUMEN DEL HIDROLIZADOR EN M3
BPROD    BACHADA DE PRODUCTO FINAL EN KG
CICLETIMEH   CICLO DE TIEMPO DE LAS TRES ETAPAS
CICLETIME   CICLO DE TIEMPO DE LAS TRES ETAPAS
NUNI(H)  NUMERO DE UNIDADES DUPLICADAS EN PARALELO EN LA ETAPA H
NBATCH  NUMERO DE BACHADAS AL ANIO
L3  CANTIDAD DE LIQUIDO ENZIMATICO OBTENIDO EN KG POR HORA
XA CONVERSION DEL REACTANTE
XAHB CONVERSION DEL REACTANTE HIDROLISIS BASICA
*de costos ----   ATENCION: LOS COSTOS ESTAN EN PESOS POR HR PORQUE EL BAGAZO ESTA EN KG POR H
COSTAGUA  COSTO DEL AGUA EN LOS PROCESOS DE HIDROLISIS
COSTVAPOR  COSTO DE VAPOR
COSTACSUL  COSTO ACIDO SULFIRICO
COSTBAGAZO COSTO DEL BAGAZO
COSTNaOH   COSTO DEL NaOH
COSTETANOL  COSTO DE ETANOL
COSTENZIMA  COSTO DE ENZIMA
COSTINVE    COSTO DE INVERSION
COSTHIDROLISIS  COSTO TOTAL DEL PROCESO DE HIDROLISIS

* BINI   KG POR HR DE BAGAZO PROCESADOS EN LA HIDROLISIS;
BINARY VARIABLE
X(H,L)  VALE 1 SI EN LA ETAPA H HAY MM(HL) UNIDADES DUPLICADAS EN PARALELO FUERA DE FASE;

equations
TAMANHO(H)  DEFINE EL TAMANHO DEL EQUIPO DE LA ETAPA H EN M3
BACHADA     DEFINE EL TAMANHO DE LA BACHADA DE PRODUCTO FINAL EN KG
CYCLETIMEH(H)  DEFINE EL TIEMPO DE CICLO DE LA PARTE DE HIDROLISIS
CYCLETIME(H) DEFINE EL TIEMPO DE CICLO DEL PROCESO
NUMEROUNIDADES(H)  DEFINE EL NUMERO DE UNIDADES DE LA ETAPA H
SUMA(H)   OBLIGA A QUE DUPLIQUE EN ALGUNA DE LAS OPCIONES
CALTIEMPOHA  calcula el tiempo de la hidrol ácida
```

```
CALTIEMPOHB   calcula el tiempo de la hidrol básica
CALTIEMPOHE   calcula el tiempo de la hidrol enzimática
COTAINFXA   cota inferior para XA
COTASUPXA   cota superior para XA
COTAINFXAHB  cota inferior para XHB
COTASUPXAHB  cota superior para XHB

*DE COSTOS
EQCOSTAGUA  ECUACION COSTO DEL AGUA EN LOS PROCESOS DE HIDROLISIS
EQCOSTVAPOR ECUACION  COSTO DE VAPOR
EQCOSTACSUL  ECUACION COSTO ACIDO SULFIRICO
EQCOSTBAGAZO ECUACION COSTO DEL BAGAZO
EQCOSTNaOH   ECUACION COSTO DEL NaOH
EQCOSTETANOL  ECUACION COSTO DE ETANOL
EQCOSTENZIMA  ECUACION COSTO DE ENZIMA
COSTOINVERSION  DEFINE EL COSTO TOTAL DE LA INVERSION
EQCOSTHIDROLISIS  ECUACION DEL COSTO TOTAL DEL PROCESO DE HIDROLISIS
RELBAGAZOL3     RELACIONA EL BAGAZO CON EL PRODUCTO DE LA HIDROLISIS;

*ECUACIONES

TAMANHO(H)..  VOL(H) =G= SIZEFACTOR(H)*BPROD;

RELBAGAZOL3..   BPROD =E= 5.28*BINI*CICLETIMEH;
* CICLETIMEH ES EL TIEMPO DE CILCO DE LA PARTE DE HIDROLISIS SOLAMENTE Y COMO LA RELACION SE
* OBTUVO DE DATOS EXPERIMENTALES DE ESTA PARTE EN DONDE LOS BALANCES ESTÁN "POR HR"

CALTIEMPOHA..  TIEMPO('HA') =E= TCARGA + TCALEN + ((CAC/(VX*(A-1)))*(((1-XA)**(1-A)) -1))/60 + TENFRIA +
TDESCARGA;

CALTIEMPOHB..   TIEMPO('HB')=E= TCARGAHB+TCALENTHB+ 0.376628/60 +TENFRIAHB+TDESCHB;

CALTIEMPOHE..  TIEMPO('HE') =E=  TCARGAHE + 24+ TCALENTHE+TENFRIAHE+TDESCHE;

CYCLETIMEH(H)..  CICLETIMEH =G= SUM(L, (TIEMPO(H)*X(H,L))/MM(H,L));
CYCLETIME(H)..  CICLETIME =G= SUM(L, (TIEMPO(H)*X(H,L))/MM(H,L));

NUMEROUNIDADES(H)..  NUNI(H) =E= SUM(L, MM(H,L)*X(H,L));

*elige solo un tipo de duplicación para cada etapa de hidrolisis
SUMA(H)..  SUM(L, X(H,L)) =E= 1;

*costos
EQCOSTAGUA..    COSTAGUA =E= (0.53/1000)*(3.9875*BINI + 0.4*0.751125*BINI +
                             2.536*0.751125*BINI + 0.3*0.5896*BINI +
                             0.000969*BPROD);

EQCOSTVAPOR..   COSTVAPOR =E= 0.00414*(0.167*BINI + 0.103*0.751125*BINI);

EQCOSTACSUL..  COSTACSUL =E= 0.09822*0.013*BINI;

EQCOSTBAGAZO..  COSTBAGAZO =E= 0.007*BINI;
```

```
EQCOSTNaOH..  COSTNaOH =E= 0.03*0.751125*0.049*BINI;

EQCOSTETANOL..   COSTETANOL =E= 0.01*(0.5957*2.1*0.751125*BINI);

EQCOSTENZIMA..   COSTENZIMA =E= (0.80504*0.305*0.5896/24)*BINI;

COSTOINVERSION.. COSTINVE*HRANIO=E=CCF*CANUAL*(NUNI('HA')*ALFA('HA')*(1.E-
10+(VOL('HA')*35.31))**BETA('HA')
                              + NUNI('HB')*ALFA('HB')*(1.E-10+(VOL('HB')*35.31))**BETA('HB')
                              + NUNI('HE')*ALFA('HE')*(1.E-10+(VOL('HE')*219.97))**BETA('HE'))  ;

EQCOSTHIDROLISIS..  COSTHIDROL =E= COSTVAPOR + COSTACSUL + COSTBAGAZO + COSTNaOH + COSTETANOL
+ COSTENZIMA + COSTINVE ;

COTAINFXA..       XA =G= 0;
COTASUPXA..       XA =L= 0.9;
COTAINFXAHB..           XAHB =G=0;
COTASUPXAHB..           XAHB =L=0.9;
XA.FX=0.85;
XAHB.FX=0.9;
CICLETIME.L=1;

*****   AQUI COMIENZA LA PARTE DE FERMENTACION   *********
SETS  J  ITERACION TIEMPO FER        /1*30/
    I  ITERACION DE TIEMPO PREFERM   /T1*T30/
    PF Prefermentadores en serie /PF1/
    F Fermentadores en serie /F1/
    OPB  Opciones de configuración de prefermentador  /OPB1*OPB3/
    OPE  Opciones de configuración de fermentador /OPE1*OPE3/

SCALARS  MUMAXP MU MAXIMO           /0.461/,
      MUMAXF MU MAXIMO           /0.251/,
      YF RENDIMIENTO DEL SUSTRATO EN FERMENTADOR molX SOBRE molS   /5.8/,
      YXP RENDIMIENTO DEL ETANOL EN FERMENTADOR mol E sobre molS    /2/,
      NUP MORTANDAD DE BACTERIAS DEL PREFER HR MENOS UNO  /0.001/,
      NUF MORTANDAD DE BACTERIAS DEL FER HR MENOS UNO     /0.02/,
      KS CONSTANTE USADA EN MU           /25/,
      TINIP TIEMPO INICIAL DEL PREFERMENTADOR     /3/,
      TINIF TIEMPO INICIAL DEL FERMENTADOR       /15/,
      PARP TIEMPO FINAL PREFER                /5/,
      PARF TIEMPO FINAL FERMENT                /30/,

      PRODUCTO PRODUCCION DE ETANOL KG POR HR      /1425/
      C APORTE DE ART DE MIELES KG POR M3      /520/
      D APORTE DE ART DE HB KG POR M3          /57.75/
      CM COSTO MIEL PESOS POR TN               /64.8/
      CAG COSTO AGUA PESOS POR TN               /0.05/
      CSULF COSTO DEL SULFURICO PESOS POR TN     /100/
       CNUT COSTO DEL NUTRIENTE PESOS POR TN     /9.28/
       CANTIES COSTO DE ANTIESPUMANTE PESOS POR TN /225.0/
       CUREA COSTO DE LA UREA PESOS POR TN       /390/

      BETAP  EXPONENTE VOLUMEN PREFERMENTADOR    /0.6/
```

```
      BETAF  EXPONENTE VOLUMEN FERMENTADOR       /0.6/
      ALFAP  COEFICIENTE DEL VOLUMEN DEL PREFERMENTADOR   /63400/
      ALFAF  COEFICIENTE DEL VOLUMEN DEL FERMENTADOR      /63400/
      DENMIEL DENSIDAD DE LA MIEL TN POR M3            /1.510/
      DENAGUA DENSIDAD DEL AGUA TN POR M3               /1.000/
      DENSULF DENSIDAD DEL SULFURICO TN POR M3       /1.834/
       DENNUT  DENSIDAD DE NUTRIENTES (H3PO4) TN POR M3 /1.493/
       DENANTIES DENSIDAD DE ANTIESPUMANTE TN POR M3   /1.354/
       DENUREA DENSIDAD DE LA UREA TN POR M3         /1.335/
      DENHB   DENSIDAD DEL HIDROL BAGAZO TN KG POR M3    /1.01795/
      K NUMERO DE PUNTOS;

 PARAMETER M(OPB) NUMERO DE UNIDADES DUPLICADAS PARA PREFERMENT EN CADA OPCION  /OPB1=1,
OPB2=2, OPB3=3/;

PARAMETER N(OPE) NUMERO DE UNIDADES DUPLICADAS PARA FERMENT EN CADA OPCION /OPE1=8,
OPE2=10, OPE3=12/;
PARAMETER  YP(OPB) RENDIMIENTO DEL PREFERM  /OPB1= 5.8, OPB2= 5.8, OPB3= 5.8/ ;
PARAMETER XINOC(OPB) CONCENTRACION DEL INOCULO /OPB1= 40, OPB2= 40, OPB3= 40/;
PARAMETER     SDILU(OPE) CONCENTRACION DE SUSTRATO EN F KG POR M3;
SDILU(OPE)=120;

VARIABLE
   Z    FUNCION OBJETIVO
   Z0   FUNCION AUXILIAR;

POSITIVE VARIABLES
   ZSUSB(OPB)  COSTO DE LOS SUSTRATOS PREFERMENTACION PESOS POR HORA
   ZEQUIB(OPB) COSTO DE LOS EQUIPOS PREFERMENTACION PESOS POR HORA
   ZSUSE(OPE)  COSTO DE LOS SUSTRATOS FERMENTACION PESOS POR HORA
   ZEQUIE(OPE) COSTO DE LOS EQUIPOS FERMENTACION PESOS POR HORA
   PRODUC(OPE) PRODUCCION DE LA OPCION OP
   CICLETIME  CICLO DE TIEMPO LIMITANTE DE LA PLANTA
*de conexiones
   BIOBIOT   KG DE BIOMASA QUE SALEN DE LA OPERACION PREFER
   SUSBIOT   KG DE SUSTRATO QUE SALEN DE LA OPERACION PREFER
   XDBIOT    KG DE BIOMASA MUERTA QUE SALEN DE LA OPERACION PREFER
   VPT       VOLUMEN QUE SALEN DE LA OPERACION PREFER.
   VINOC(OPB) VOLUMEN DEL INOCULO
*PREFERMENTADOR
*    YP(OPB)
   FP(OPB) DILUCION AL PREFERMEN
   SDILUP(OPB) CONCENTRACION DE SUSTRATO EN LA DILUCION AL PREFER
   HP(OPB) LONGITUD DE PASO PARA EL PREFERMENTADOR
   TPFINAL(OPB) TIEMPO FINAL PARA EL PREFERMENTADOR EN HORAS
   MUP(I,OPB) MU EN CADA TIEMPO DEL PREFERMENTADOR
   XP(I,OPB) CONCENTRACION DE BIOMASA EN PREFERMENTACION G POR L
   SP(I,OPB) SUSTRATO LIMITANTE DEL PREFERMENTADOR GR POR L
   XPINI(OPB)  CONCENTRACION INICIAL DE BIOMASA EN EL PREFER
   XPFINAL(OPB) CONCENTRACION FINAL EN EL PREFER G POR L
   XPDEADFIN(OPB) CONCENTRACION FINAL DE BACTERIAS MUERTAS KG POR M3
   XPDEADINI(OPB) CONCENTRACION INICIAL DE BACTERIAS MUERTAS KG POR M3
*   YP(OPB) RENDIMIENTO DEL PREFERM
```

```
   AGUAP(OPB) DILUCION AL FERMENTADOR M3
    SULFP(OPB) SULFURICO NECESARIO EN PREFERMENTACION
   MIELP(OPB)  MIEL NECESARIA EN PREFERMENTACION M3
   X1P(OPB) PORCIENTO DE ART DE MIEL PARA LA PREFERM KGARTMIELP por KGARTTOTAL
   SPINI(OPB)  CONCENTRACION INICIAL DE SUSTRATO
   SPFINAL(OPB)  CONCENTRACION FINAL DE SUSTRATO
   VP(OPB)  VOLUMEN DEL PREFERMENTADOR EN M3
*DILUCION
   DF(OPE) DILUCION DEL FERMENTADOR M3
   MIELF(OPE)  MIEL NECESARIA EN FERMENTACION M3
   HBF(OPE)  HIDROL BAGAZO NECESARIOS EN FERMENTACION M3
   AGUAF(OPE) DILUCION AL FERMENTADOR M3
   NUTF(OPE) NUTRIENTES NECESARIOS EN FERMENTACION M3
    ANTIESF(OPE) ANTIESPUMANTE NECESARIO EN FERMENTACION M3
    UREAF (OPE) UREA NECESARIA EN PROCESO M3
*FERMENTADOR
   HF(OPE) LONGITUD DE PASO PARA EL FERMENTADOR
   SF(J,OPE) SUSTRATO LIMITANTE DEL FERMENTADOR GR POR L
   ET(J,OPE) CONCENTRACION DE ETANOL DEL FERMENTADOR GR POR L
   TFFINAL(OPE) TIEMPO FINAL PARA EL FERMENTADOR HORAS
   XF(J,OPE) CONCENTRACION DE TORULA EN FERMENTACION G POR L
   XFDEADINI(OPE) CONCENTRACION INICIAL DE BACTERIAS MUERTAS KG POR M3
   XFDEADFIN(OPE) CONCENTRACION FINAL DE BACTERIAS MUERTAS KG POR M3
   XFINI(OPE)  CONCENTRACION INICIAL DE BIOMASA EN EL FER
   XFFINAL(OPE) CONCENTRACION FINAL DEL FERMENTADOR G POR L
   ETINI(OPE)  CONCENTRACION INICIAL DE ETANOL EN EL FER
   ETFINAL(OPE) CONCENTRACION FINAL DE ETANOL DEL FERMENTADOR G POR L
   MUF(J,OPE) MU EN CADA TIEMPO DEL FERMENTADOR
   VF(OPE) VOLUMEN DEL FERMENTADOR EN M3
   SFINI(OPE) CONCENTRACION INICIAL DE SUSTRATO
   SFFINAL(OPE) CONCENTRACION FINAL DE SUSTRATO
   AUX(OPE)
   CARGA(OPE) ;

K = CARD(J);

EQUATIONS
CALHP(OPB) CALCULO DEL PASO DEL TIEMPO Y TIEMPO FINAL DEL PREFERM
CALHF(OPE)  CALCULO DEL PASO DEL TIEMPO Y TIEMPO FINAL DEL FERM
CALMUP(I,OPB)  CALCULO DEL MU DEL PREFERM
CALSP(I,OPB)   CALCULO DE LA CONCENTRACION DE SUSTRATO DEL PREFERM
CALXP(I,OPB)   CALCULO DE LA CONCENTRACION DE BIOMASA  DEL PREFERM
CALMUF(J,OPE)  CALCULO DE MU DEL FERM
CALSF(J,OPE)   CALCULO DE CONCENTRACION DE SUSTRATO DEL FERM
CALXF(J,OPE)   CALCULO DE CONCENTRACION DE BIOMASA DEL FERM
CALET(J,OPE)   CALCULO DE CONCENTRACION DE ETANOL DEL FERM
CALSINIP(OPB)   CALCULO DEL S INICIAL DEL PREFERM
CALSINIF(OPE)   CALCULO DEL S INICIAL DEL FERM
CALSPFIN(OPB)  CALCULO DEL S FINAL DEL PREFERM
CALSFFIN(OPE)  CALCULO DEL S FINAL DEL FERM
CALXINIP(OPB)    CALCULO DEL X INICIAL DEL PREFERM
CALXINIF(OPE)    CALCULO DEL X INICIAL DEL FERM
CALXPFIN(OPB)  CALCULO DEL X FINAL DEL PREFERM
```

CALXFFIN(OPE) CALCULO DEL X FINAL DEL FERM
CALETINI(OPE) CALCULO DEL ET INICIAL DEL FERM
CALETFIN(OPE) CALCULO DEL ET FINAL DEL FERM
CALXPDFIN(OPB) CALCULO DEL XDEAD INICIAL Y FINAL DEL PREFERM
CALXFDFIN(OPE) CALCULO DEL XDEAD FINAL DEL FERM
BALMASAP(OPB) CALCULO DILUCION AL PREFERM
BALARTP(OPB) BALANCE DE ART EN EL FP1
BALMASA(OPE) BALANCE DE MASA DEL FERM
BALART(OPE) BALANCE DE ART EN EL FERMEN

BIOBIO CALCULA LOS KG DE BIOMASA QUE SALEN DE LOS ULTIMOS PREFERM
SUSBIO CALCULA LOS KG DE SUSTRATO QUE SALEN DE LOS ULTIMOS PREFERM
XDBIO CALCULA LOS KG DE BIOMASA MUERTA QUE SALEN DE LOS ULTIMOS PREFERM
VOLBIOT CALCULA LOS EL VOLUMEN TOTAL QUE SALE DE OPERACION DE PREFERM

*TODO LO QUE ENTRA A FERMENTACION DE ETANOL
BIOET CALCULA BIOMASA INICIAL FERM
SUSET CALCULA SUSTRATO INICIAL FERM

XDET CALCULA BIOMASA MUERTA INICIAL FERM
VOLBIOET BALANCE DE VOLUMEN ENTRE PREFER Y FERM

VOLBIOET1(OPE)

RESTRICNUT (OPE)
RESTRICANTIES (OPE)
RESTRICUREA (OPE)

RESTRICSULF (OPB)

* Producción de cada opción y global y ciclo de tiempo de la opción
CALPROD(OPE) PRODUCCION DE OPCION
CALPRODUC CALCULO DE LA PRODUCCION TOTAL
TIMEP(OPB) CALCULO DEL CICLO DE TIEMPO PARA PREFERMENTADORES
TIMEF(OPE) CALCULO DEL CICLO DE TIEMPO PARA FERMENTADORES

BALVP(OPB)
BALMASAP(OPB)
BALINOC(OPB)
BALSUSPRE(OPB)

* Costos y función objetivo
CALSUSB(OPB) COSTO DE SUSTRATOS
CALSUSE(OPE) COSTO DE SUSTRATOS
CALEQUIB(OPB) COSTO DE INVERSION
CALEQUIE(OPE) COSTO DE INVERSION
CALZO
FuncOb FUNCION OBJETIVO SUMA DE COSTOS ;

****
*LAS ECUACIONES *****
****
BACHADA.. BPROD =E= SUM(OPE, HBF(OPE))*DENL3;

```
CALHP(OPB).. TPFINAL(OPB) =E= HP(OPB)*(K-1) + TINIP;
CALHF(OPE)..  TFFINAL(OPE) =E= HF(OPE)*(K-1) + TINIF;

*discretizacion
CALMUP(I,OPB).. MUP(I,OPB)*(KS+SP(I,OPB))=E=MUMAXP*SP(I,OPB);

CALSP(I,OPB)$((ORD(I) LT K)).. SP(I+1,OPB) =E= SP(I,OPB)+(HP(OPB)/2)*((-MUP(I,OPB)*XP(I,OPB)/YP(OPB))+(-
MUP(I+1,OPB)*XP(I+1,OPB)/YP(OPB)));

CALXP(I,OPB)$((ORD(I) LT K)).. XP(I+1,OPB) =E= XP(I,OPB)+(HP(OPB)/2)*(MUP(I,OPB)*XP(I,OPB)-
NUP*XP(I,OPB)+MUP(I+1,OPB)*XP(I+1,OPB)-NUP*XP(I+1,OPB));

CALMUF(J,OPE).. MUF(J,OPE)*(KS+SF(J,OPE)) =E= MUMAXF*SF(J,OPE);

CALSF(J,OPE)$((ORD(J) LT K)).. SF(J+1,OPE) =E= SF(J,OPE)+ (HF(OPE)/2)*((-MUF(J,OPE)*XF(J,OPE)/YF)+(-
MUF(J+1,OPE)*XF(J+1,OPE)/YF));

CALXF(J,OPE)$((ORD(J) LT K)).. XF(J+1,OPE) =E= XF(J,OPE)+(HF(OPE)/2)*(MUF(J,OPE)*XF(J,OPE)-
NUF*XF(J,OPE)+MUF(J+1,OPE)*XF(J+1,OPE)- NUF*XF(J+1,OPE));

CALET(J,OPE)$((ORD(J) LT K)).. ET(J+1,OPE) =E= ET(J,OPE)+(HF(OPE)/2)*((MUF(J,OPE)*XF(J,OPE)/YXP) +
(MUF(J+1,OPE)*XF(J+1,OPE)/YXP));

*variables iniciales y finales
CALSINIP(OPB).. SPINI(OPB)=E= SUM(I$(ORD(I) EQ 1),SP(I,OPB));
CALSINIF(OPE).. SFINI(OPE)=E= SUM(J$(ORD(J) EQ 1),SF(J,OPE));
CALSPFIN(OPB).. SPFINAL(OPB)=E= SUM(I$(ORD(I) EQ CARD(I)),SP(I,OPB));
CALSFFIN(OPE).. SFFINAL(OPE)=E= SUM(J$(ORD(J) EQ CARD(J)),SF(J,OPE));
CALXINIP(OPB).. XPINI(OPB)=E= SUM(I$(ORD(I) EQ 1),XP(I,OPB));
CALXINIF(OPE).. XFINI(OPE)=E= SUM(J$(ORD(J) EQ 1),XF(J,OPE));
CALXPFIN(OPB).. XPFINAL(OPB)=E= SUM(I$(ORD(I) EQ CARD(J)),XP(I,OPB));
CALXFFIN(OPE).. XFFINAL(OPE)=E= SUM(J$(ORD(J) EQ CARD(J)),XF(J,OPE));
CALETINI(OPE).. ETINI(OPE)=E= SUM(J$(ORD(J) EQ 1),ET(J,OPE));
CALETFIN(OPE).. ETFINAL(OPE)=E= SUM(J$(ORD(J) EQ CARD(J)),ET(J,OPE));
CALXPDFIN(OPB).. -YP(OPB)*(SPFINAL(OPB)-SPINI(OPB)) -(XPFINAL(OPB)-XPINI(OPB)) =E= XPDEADFIN(OPB) -
XPDEADINI(OPB);

CALXFDFIN(OPE).. -YF*(SFFINAL(OPE) - SFINI(OPE)) - (XFFINAL(OPE) - XFINI(OPE)) =E= XFDEADFIN(OPE) -
XFDEADINI(OPE);

*balance de alimentaciones
BALVP(OPB).. MIELP(OPB)+AGUAP(OPB)+SULFP(OPB)=E= FP(OPB);
BALMASAP(OPB).. FP(OPB)+VINOC(OPB) =E= VP(OPB);

BALINOC(OPB).. XINOC(OPB)*VINOC(OPB) =E= XPINI(OPB)*VP(OPB);

BALARTP(OPB).. MIELP(OPB)*C =E= FP(OPB)* SDILUP(OPB);
BALSUSPRE(OPB).. SPINI(OPB)*VP(OPB) =E= FP(OPB)* SDILUP(OPB);

BALMASA(OPE).. MIELF(OPE)+HBF(OPE)+AGUAF(OPE)=E= DF(OPE);

* EL BALANCE DE ART DICE QUE EL APORTE DE LAS MIELES MAS EL APORTE DE HIDROLIZADO DEBEN
COMPLETAR LA CONCENTRACION SDILU QUE ESTÁ FIJA EN 120 G POR L.
```

```
BALART(OPE).. MIELF(OPE)*C+HBF(OPE)*D =E=DF(OPE)*SDILU(OPE);

*EL BALANCE BALART2 DICE QUE EL SUSTRATO APORTADO POR LA MIEL ES EL MISMO QUE EL APORTADO POR
*EL HIDROLIZADO, ES DECIR APORTAN 50-50%
*TODO LO QUE SALE DEL FERMENTACION DE BIOMASA
BIOBIO.. BIOBIOT =E= SUM(OPB, XPFINAL(OPB)*VP(OPB));
SUSBIO.. SUSBIOT =E= SUM(OPB, SPFINAL(OPB)*VP(OPB));
XDBIO.. XDBIOT =E= SUM(OPB, XPDEADFIN(OPB)*VP(OPB));
VOLBIOT.. VPT =E= SUM(OPB, VP(OPB));

*TODO LO QUE ENTRA A FERMENTACION DE ETANOL
BIOET.. BIOBIOT =E= SUM(OPE,XFINI(OPE)*VF(OPE));

SUSET.. SUSBIOT + SUM(OPE,SDILU(OPE)*DF(OPE)) =E= SUM(OPE,SFINI(OPE)*VF(OPE));

XDET.. XDBIOT =E= SUM(OPE,XFDEADINI(OPE)*VF(OPE));

VOLBIOET.. VPT =E= SUM(OPE, CARGA(OPE));
VOLBIOET1(OPE).. CARGA(OPE) + DF(OPE) =E= VF(OPE);

RESTRICSULF(OPB)..SULFP(OPB) =G= MIELP(OPB)*0.01;

RESTRICNUT (OPE)..NUTF(OPE) =G= CARGA(OPE)* 0.012;
RESTRICANTIES (OPE)..ANTIESF(OPE) =G= CARGA(OPE)* 0.01;
RESTRICUREA (OPE)..UREAF(OPE) =G= CARGA(OPE)* 0.02;

* Cálculo de la producción y el ciclo de tiempo de cada opción y global

CALPROD(OPE).. PRODUC(OPE)*CICLETIME =E= VF(OPE)*ETFINAL(OPE);

CALPRODUC.. PRODUCTO =L= SUM(OPE,PRODUC(OPE));

TIMEP(OPB).. CICLETIME =G= TPFINAL(OPB)/M(OPB);
TIMEF(OPE).. CICLETIME =G= TFFINAL(OPE)/N(OPE);

*COSTOS Y FUNCION OBJETIVO
CALSUSB(OPB).. ZSUSB(OPB)*CICLETIME =E= DENMIEL*CM*MIELP(OPB)+ CAG*DENAGUA*AGUAP(OPB)+
DENSULF*CSULF*SULFP(OPB);

CALSUSE(OPE).. ZSUSE(OPE)*CICLETIME =E= DENMIEL*CM*MIELF(OPE)+CAG*DENAGUA*AGUAF(OPE)+
        CNUT*DENNUT*NUTF(OPE)+ CANTIES*DENANTIES*ANTIESF(OPE)+ CUREA*DENUREA*UREAF(OPE);

CALEQUIB(OPB).. ZEQUIB(OPB)*HRANIO=E=CCF*CANUAL*(M(OPB)*ALFAP*(VP(OPB))**BETAP);

CALEQUIE(OPE).. ZEQUIE(OPE)*HRANIO=E=CCF*CANUAL*(N(OPE)*ALFAF*(VF(OPE))**BETAF);

FuncOb.. Z =E= SUM(OPB, ZSUSB(OPB) +ZEQUIB(OPB)) + SUM(OPE, ZSUSE(OPE) +ZEQUIE(OPE))+COSTHIDROL;

CALZO.. Z0 =E= SUM(OPE, PRODUC(OPE)) ;

*INICIALIZACION
*EN GAMS CUANDO EL PROBLEMA ES NO LINEAL, LAS INICIALIZACIONES AYUDAN A LA CONVERGENCIA
```

```
PRODUC.UP(OPE)= 1425;
PRODUC.L(OPE)= 1425/3;
PRODUC.LO(OPE)= 0;

*PARA EL PREFERMENTADOR
TPFINAL.L(OPB)= 4;
TPFINAL.UP(OPB)= 6;

HP.L(OPB) = (TPFINAL.L(OPB) - TINIP)/(K-1);
HP.LO(OPB)= 1E-3;
XP.L(I,OPB)=10;
SP.L(I,OPB)=10;
MUP.L(I,OPB)= MUMAXP*SP.L(I,OPB)/(KS+SP.L(I,OPB));
SP.UP(I,OPB)=100;
XP.UP(I,OPB)=70;

SPINI.FX(OPB)= 100;
XPFINAL.L(OPB)= SUM(I$(ORD(I) EQ CARD(I)),XP.L(I,OPB));
SPFINAL.L(OPB)= SUM(I$(ORD(I) EQ CARD(I)),SP.L(I,OPB));

XPDEADINI.FX(OPB)= 0;
XPDEADFIN.UP(OPB)=10;
VP.L(OPB)=200;
FP.L(OPB)=VP.L(OPB);
MIELP.L(OPB)=100;
AGUAP.L(OPB)=50;
SULFP.L(OPB)=57.5;

SDILUP.L(OPB)=300;
SDILUP.UP(OPB)=C;

*FERMENTADOR
TFFINAL.L(OPE)=10;
TFFINAL.UP(OPE)=30;
HF.L(OPE) = (TFFINAL.L(OPE) - TINIF)/(K-1);
HF.LO(OPE)= 1E-3;
XF.L(J,OPE)=1;
SF.L(J,OPE)=1;
ET.L(J,OPE)=10;

ETINI.FX(OPE)=0;
MUF.L(J,OPE)= MUMAXF*SF.L(J,OPE)/(KS+SF.L(J,OPE));
SF.UP(J,OPE)=SDILU(OPE);
XFINI.L(OPE)= SUM(J$(ORD(J) EQ 1),XF.L(J,OPE));
SFINI.L(OPE)= SUM(J$(ORD(J) EQ 1),SF.L(J,OPE));
XFFINAL.L(OPE)= SUM(J$(ORD(J) EQ CARD(J)),XF.L(J,OPE));
SFFINAL.L(OPE)= SUM(J$(ORD(J) EQ CARD(J)),SF.L(J,OPE));
ETFINAL.L(OPE)= SUM(J$(ORD(J) EQ CARD(J)),ET.L(J,OPE));
XFDEADINI.L(OPE)= 0.05;
XFDEADFIN.L(OPE)= 1;

XFDEADFIN.UP(OPE)=10;
```

```
VF.L(OPE)=250;
DF.L(OPE)=50;

VF.UP(OPE) = 300 ;
VP.UP(OPB) = 300 ;

MIELF.L(OPE)=0.2*DF.L(OPE);
HBF.L(OPE)=0.8*DF.L(OPE);
NUTF.L(OPE)=13.54 ;
ANTIESF.L(OPE)= 1.66;
UREAF.L(OPE)= 16.66;
AGUAF.L(OPE)= DF.L(OPE) - MIELF.L(OPE) - HBF.L(OPE);

ZSUSB.L(OPB)= DENMIEL*CM*MIELP.L(OPB)+ CAG*DENAGUA*AGUAP.L(OPB)/CICLETIME.L;

ZSUSE.L(OPE)= DENMIEL*CM*MIELF.L(OPE)+ CAG*DENAGUA*AGUAF.L(OPE)/CICLETIME.L;

ZEQUIB.L(OPB)=CCF*CANUAL*M(OPB)*ALFAP*(VP.L(OPB))**BETAP/HRANIO;

ZEQUIE.L(OPE)=CCF*CANUAL*N(OPE)*ALFAF*(VF.L(OPE))**BETAF/HRANIO;
Z.L= SUM(OPB, ZSUSB.L(OPB) +ZEQUIB.L(OPB)) + SUM(OPE, ZSUSE.L(OPE) +ZEQUIE.L(OPE));

VPT.LO=10;

MODEL HIDROL_FERM / ALL /;
OPTION LIMCOL=100, LIMROW=100, ITERLIM=1000000;

OPTION MINLP = DICOPT;

SOLVE HIDROL_FERM USING MINLP MINIMIZING Z;

VP.FX(OPB)=VP.L(OPB);
VF.FX(OPE)=VF.L(OPE);
ALFAP=0;
ALFAF=0;
SOLVE HIDROL_FERM USING MINLP MINIMIZING Z;
```

Anexo 16. Evaluación económica para la estimación del tiempo óptimo de hidrólisis enzimática.

Para realizar la evaluación económica se calculó la inversión de los diseños de planta obtenidos con los tiempos de hidrólisis enzimática evaluados, dado que para cada tiempo de hidrólisis enzimática se obtienen diferentes volúmenes de hidrolizadores al variar los ART contenidos en él; esto hace que cambien los balances y con ellos varíen las capacidades de los equipos en todas las etapas estudiadas.

Los diseños y la evaluación económica se realizaron en *GAMS*, para la evaluación económica y los indicadores dinámicos de rentabilidad se empleó la metodología de ***(Peters y Timmerhaus, 1968)***, con la ayuda del *Microsoft Excel*.

Alternativa 1: Comprar todo el equipamiento y vender etanol

t reacción (h)	*ART (g/L)*	*No Hidrol ácidos*	*Vol hidrolizador ácido (m^3)*	*No Hidrol básicos*	*Vol hidrolizador básico (m^3)*	*No Hidrol enzimáticos*	*Vol hidrolizador enzimático (m^3)*	*No Pre ferment*	*Vol Preferment (m^3)*	*No ferment*	*Vol ferment (m^3)*
5	24,59	3	85	6	49	28	123	1	16	10	85
10	35,52	3	87	6	50	28	126	1	16	10	85
15	39,55	3	95	6	55	28	137	2	10	12	85
18	40,56	3	95	6	55	28	138	2	10	12	85
24	45,56	3	99	6	57	28	143	3	10	12	85

t reacción (h)	*ART (g/L)*	*CTP ($/a)*	*Inversión ($)*	*Materiales ($/a)*	*Ganancia ($/a)*	*PRD (a)*	*TIR (%)*
5	24,59	8829057,6	2482466,4	6610780,8	1502266,63	18,4	5
10	35,52	8547336,0	2493050,4	6318496,8	1798951,42	15,4	8
15	39,55	8540208,0	2830917,6	5973458,4	1910082,95	16,3	7
18	40,56	8510774,4	2831990,4	5943045,6	1909294,59	16,7	7
24	45,56	8027229,6	2887732,8	5403686,4	2461844,50	13,3	11

Alternativa 2: Acoplarlo a una destilería y vender etanol *(no se compra prefermentación y fermentación)*

t reacción (h)	*ART (g/L)*	*No Hidrol ácidos*	*Vol hidrolizador ácido (m^3)*	*No Hidrol básicos*	*Vol hidrolizador básico (m^3)*	*No Hidrol enzimáticos*	*Vol hidrolizador enzimático (m^3)*	*No Pre ferment*	*Vol Preferment (m^3)*	*No ferment*	*Vol ferment (m^3)*
5	24,59	3	85	6	49	28	123	1	16	10	85
10	35,52	3	87	6	50	28	126	1	16	10	85
15	39,55	3	88	6	51	28	127	1	16	10	85
18	40,56	3	88	6	51	28	127	1	16	10	85
24	45,56	3	99	6	57	28	143	2	10	12	85

t reacción (h)	*ART (g/L)*	*CTP ($/a)*	*Inversión ($)*	*Materiales ($/a)*	*Ganancia ($/a)*	*PRD (a)*	*TIR (%)*
5	24,59	7428348,0	1082016,0	6610514,4	2531672,40	5,3	34
10	35,52	7146907,2	1092592,8	6318496,8	2828084,99	4,9	38
15	39,55	7183872,0	1096581,6	6207480,0	2825153,79	4,95	38
18	40,56	7012756,8	1097589,6	6179356,8	2969350,56	4,6	39
24	45,56	6294816,0	1155297,6	5403686,4	3734933,54	4,0	47

Alternativa 3: Comprar todo el equipamiento y vender etanol y furfural

t reacción (h)	*ART (g/L)*	*No Hidrol ácidos*	*Vol hidrolizador ácido (m^3)*	*No Hidrol básicos*	*Vol hidrolizador básico (m^3)*	*No Hidrol enzimáticos*	*Vol hidrolizador enzimático (m^3)*	*No Pre ferment*	*Vol Preferment (m^3)*	*No ferment*	*Vol ferment (m^3)*
5	24,59	3	85	6	49	28	123	1	16	10	85
10	35,52	3	87	6	50	28	126	1	16	10	84
15	39,55	3	88	6	51	28	127	1	16	10	85
18	40,56	3	88	6	51	28	127	1	16	10	85
24	45,56	3	99	6	57	28	143	2	10	12	85

t reacción (h)	*ART (g/L)*	*CTP ($/a)*	*Inversión ($)*	*Materiales ($/a)*	*Ganancia ($/a)*	*PRD (a)*	*TIR (%)*
5	24,59	8893965,6	2482473,6	6610514,4	10113958,94	3,1	63
10	35,52	8612524,8	2493050,4	6318496,8	10244529,82	3,3	59
15	39,55	8505489,6	2497039,2	6207480,0	10357241,13	3,2	59
18	40,56	8478374,4	2498047,2	6179356,8	10385795,40	3,3	59
24	45,56	8054935,2	2850271,2	5403686,4	10934951,76	3,6	55

Alternativa 4: Acoplarlo a una destilería y vender etanol y furfural *(no se compra prefermentación y fermentación)*

t reacción (h)	*ART (g/L)*	*No Hidrol ácidos*	*Vol hidrolizador ácido (m^3)*	*No Hidrol básicos*	*Vol hidrolizador básics (m^3)*	*No Hidrol enzimáticos*	*Vol hidrolizador enzimático (m^3)*	*No Pre ferment*	*Vol Preferment (m^3)*	*No ferment*	*Vol ferment (m^3)*
5	24,59	3	85	6	49	28	123	1	16	10	85
10	35,52	3	87	6	50	28	126	1	16	10	85
15	39,55	3	88	6	51	28	127	1	16	10	85
18	40,56	3	88	6	51	28	127	1	16	10	85
24	45,56	3	99	6	57	28	143	2	10	12	85

t reacción (h)	*ART (g/L)*	*CTP ($/a)*	*Inversión ($)*	*Materiales ($/a)*	*Ganancia ($/a)*	*PRD (a)*	*TIR (%)*
5	24,59	7493508,0	1082016,0	6610514,4	10977250,8	1,7	134
10	35,52	7212067,2	1092592,8	6318496,8	11273663,39	1,6	137
15	39,55	7105032,0	1096581,6	6207480,0	11386374,70	1,6	137
18	40,56	7077916,8	1097589,6	6179356,8	11414928,96	1,5	138
24	45,56	6359954,4	1155297,6	5403686,4	12180511,94	1,65	140