

Universidad de Matanzas
“Camilo Cienfuegos”
Facultad de Ingenierías
Departamento de Química e Ingeniería Química



Desarrollo de un caso base para el proceso de producción del etanol combustible a partir de la cáscara de arroz.

Tesis presentada en opción al título de Ingeniero Químico.

Autor: Benard Nyawanga.

Tutores: Ing. Yoney López Hervis, MSc.

Ing. Jesús Luis Orozco, DrC.

Matanzas. Cuba, 2012.



PENSAMIENTO.

¿Qué provecho tiene el hombre de todo su trabajo con que se afana debajo del sol? Sale el sol, y se pone el sol, y se apresura a volver al lugar de donde se levanta. El viento tira hacia el sur, y rodea al norte; va girando de continuo, y sus giros vuelven al viento de nuevo. Los ríos todos van al mar, y el mar no se llena; al lugar de donde los ríos vinieron, allí vuelvan para correr de nuevo. Todas las cosas son fatigosas más de lo que el hombre pueda expresar; nunca se sacia el ojo de ver, ni oído de oír.....

El fin de todo el discurso oído es éste: Teme a DIOS, y guarda sus mandamientos; porque esto es el TODO del hombre.

*Eclesiastés del **Rey Salomón***

El hombre más sabio que haya existido.

Construye el futuro ahora porque allá es donde pasarás el resto de tu vida.

Anónimo.

NOTA DE ACEPTACIÓN.

Presidente del Tribunal

Firma

Miembro del Tribunal

Firma

Miembro del Tribunal

Firma

DECLARACIÓN DE AUTORIDAD.

Yo, Benard Nyawanga, me declaro como el único autor del presente trabajo de investigación realizado en la Universidad de Matanzas “Camilo Cienfuegos”, como medio parcial para optar por el título de Ingeniero Químico. Autorizo que el mismo se puede consultar por la Institución antes mencionada para el caso que le sea necesario. Debajo firma:

Benard Nyawanga.

AGRADECIMIENTOS Y DEDICATORIAS.

A Ti Jesucristo, mi Señor y Salvador, el creador de todo el universo y todo lo que se encuentra en él.

Por sustentarme, por estar siempre a mi lado, por darme las fuerzas, esperanza, habilidades y conocimiento para realizar este trabajo.

Por todo, porque Todo fue hecho por Ti y para Ti. Todo te lo debo a Ti.

A mis profesores y tutores Yoney y Orozco por su especial atención.

A todos los profesores que me brindaron los conocimientos y el apoyo durante todo el curso de la carrera.

A mi mamá y a mi papá; a mi hermano Vincent y mi hermana Juliana. Al solo pensar en ustedes, siempre tuve la razón para seguir.

A Renna, por su apoyo incondicional, por sus palabras de aliento y por estar allí siempre cuando la necesitaba.

A mi gran amigo Vica, por ser un amigo con quien pude contar siempre y por todo los momentos que compartimos juntos.

A la pastora Xiomara y mi familia cristiana, gracias porque han sido usados de una manera especial en mi vida y en muchas maneras me han inspirado a seguir. Por todo el apoyo espiritual y estar allí.

A Solange, mi amiga que siempre me hizo reír aún cuando no lo merecía.

A mi amiga y hermana Bridgette por todo el tiempo que pasamos juntos, que reímos juntos y que lloramos juntos.

A Odalys y Edelmira y su familia, por ser mi familia aquí en Cuba.

A todos mis compañeros del aula, por sus contribución a mi formación como Ingeniero.

A todos mis amigos..... Gracias.

ÍNDICE.

Introducción.	1
Capítulo I: Análisis bibliográfico.	3
1.1- Antecedentes.	
1.2- Materiales lignocelulósicos. Generalidades y composición.	4
1.2.1 Composición de los materiales lignocelulósicos.	5
1.3- Materiales lignocelulósicos como materias primas para la producción de bioetanol.	9
1.3.1- Pretratamiento.	10
1.3.2- Hidrólisis ácida los polisacáridos de los materiales lignocelulósicos.	11
1.3.3- Hidrólisis enzimática.	12
1.3.4- Hidrólisis y fermentación separada.	13
1.3.5- Sacarificación simultánea y fermentación.	
1.3.6- Separación de sólidos.	14
1.3.7- Destilación y deshidratación del etanol.	
1.3.8- Evaporación.	
1.4- La cáscara de arroz como materia prima para la producción del etanol. Generalidades, composición y utilización.	
1.4.1- Usos de la cáscara de arroz.	15
1.5- Situación actual y perspectivas de la producción del etanol celulósico.	16
1.6- Síntesis del proceso químico.	20
1.7- Desarrollo del caso base	21
1.8- Propiedades físicas y químicas del bioetanol	23
1.9- Conclusiones parciales del capítulo I	24

Capítulo II: Síntesis y simulación del proceso.	25
2.1- Síntesis de procesos químicos	
2.1.1- Creación de base de dato preliminar	26
2.1.2- Experimentación	27
2.1.3- Síntesis preliminar del proceso	
2.2- Diseño del caso base	42
2.2.1- Pasos para el desarrollo del caso base	43
2.2.2- Simulación del Caso de Estudio	45
2.2.3- Descripción de los pasos obtenido.	53
2.2.4- Conclusiones parciales del capítulo II.	56
Capítulo III: Dimensionamiento de los equipos y análisis económico del proceso.	57
3.1- Introducción al dimensionamiento de los equipos del proceso.	
3.2- Diseño de los reactores.	
3.3- Diseño de los enfriadores.	62
3.4- Diseño de la columnas	65
3.5- Factibilidad económica del proceso.	66
3.6- Conclusiones del capítulo III.	76
CONCLUSIONES	77
RECOMENDACIONES	78
BIBLIOGRAFÍA	79
ANEXOS.	87

Nomenclatura utilizada en el desarrollo de la simulación del proceso y otras utilizado en el trabajo por general.

S1: Corriente de materia prima (celulosa, hemicelulosas, lignina, cenizas, etc.).

S2: Corriente del agua que entra al reactor de hidrólisis de almidón.

S3: Corriente de componentes que salen del reactor hidrólisis de almidón.

S5: Corriente de los componentes que salen del filtro.

S6: Corriente de solución azucarada sale del filtro al mezclador de componentes.

S8: Corriente del agua que entra al reactor hidrólisis ácida de celulosa.

S9: Corriente que sale del reactor de hidrólisis ácida de celulosa.

S11: Corriente que sale del filtro al mezclador.

S12: Corriente que sale del filtro al intercambiador de calor.

S13: Corriente que sale del intercambiador de calor al reactor hidrólisis enzimática.

S14: Corriente del agua que entra al reactor hidrólisis enzimática.

S15: Corriente que sale del reactor de hidrólisis enzimática al filtro.

S16: Corriente que sale del filtro al mezclador.

S17: Corriente ceniza y lignina que sale del filtro.

S18: Corriente que sale mezclador al intercambiador calor (enfriador).

S19: Corriente que sale del intercambiador de calor (enfriador) al fermentador.

S22: Corriente que sale del fermentador al absorbedor.

S23: Corriente del agua que entra al absorbedor.

S24: Corriente del dióxido de carbono que sale del absorbedor.

S25: Corriente que sale del absorbedor a la columna de destilación.

S26: Corriente del agua que sale del absorbedor.

S27: Corriente que sale del condensador parcial.

S28: Corriente del líquido que sale del condensador parcial.

S29: Corriente que sale de la columna al separador de componentes.

S30: Corriente del agua que sale de la columna de destilación.

S31: Corriente del agua que sale del separador de componentes.

S32: Corriente que sale del etanol que sale del separador del componentes.

F1: Corriente del agua que sale del reactor hidrólisis ácida de almidón.

F2: Corriente del agua que sale del filtro.

F3: Corriente del agua que sale del reactor hidrólisis ácida de celulosa.

F4: Corriente del agua que sale del filtro.

F5: Corriente del agua que sale del reactor de hidrólisis enzimática.

F6: Corriente del agua que sale del filtro.

F7: Corriente salida del dióxido de carbono.

V/V: Relación volumen/volumen.

MLC: Materiales lignocelulósicos.

VAN: Valor Actual Neto.

TIR: Tasa Interno de Retorno.

RESUMEN.

Se hace necesario en este siglo desarrollar nuevas fuentes de energía y tecnologías sostenibles que puedan reducir la contaminación ambiental, la destrucción de la capa de ozono y consecuentemente el calentamiento global. Las fuentes ya existentes de energía, principalmente los hidrocarburos, han causado crisis irreversibles en cuanto a la contaminación ambiental y es de gran importancia investigar nuevas fuentes y tecnologías que puedan reducir los daños al ambiente. Es con esta perspectiva que se hace este proyecto de investigación. Los materiales lignocelulósicos son unas de las fuentes más importantes para producir etanol combustible, que se puede utilizar en los motores de combustión interna. Se utiliza la cáscara de arroz como materia lignocelulósica debido a que es abundante en el país, tiene gran rendimiento, es barato y fácil de conseguir. Para desarrollar este proceso, se hace una síntesis preliminar del mismo siguiendo la metodología de síntesis y diseño de Seider. Se utiliza el simulador *ASPEN HYSYS* para la síntesis y diseño. Se logra producir etanol de 99,71% ya que no se puede utilizar etanol de bajas concentraciones en los motores porque esto puede provocar oxidación interna a los motores. El análisis económico de la planta es prometedor ya que se puede lograr una ganancia de 1093065,50 \$/año, el valor actual neto (VAN) 3497189,30 \$/año es positivo, la tasa interna de retorno (TIR) es mayor que el valor de interés fijado, (10%). Además, se puede recuperar la inversión en alrededor de 5 años y 8 meses de los 15 años de vida útil del proceso.

ABSTRACT.

Due to the existent environmental problems such as contamination, depletion of the ozone layer and consequently global warming, caused mainly by the modern technologies and sources of energy, there is a crucial need for developing new sustainable sources and technologies of producing energy. The existing sources especially the hydrocarbons have been the main source of pollution to the environment. It is with this perspective that this investigation project has been realized. The lignocellulosic materials provide a suitable source of energy, and can be harnessed to produce bioethanol which is used in internal combustion engines. Rice hulls are a lignocellulosic material with so many advantages namely, it's abundant in Cuba and in the rest of the world, has a high ethanol yield, very cheap and easy to get. In order to develop this work, a preliminary synthesis is done based the methodology of Seider. Also professional process simulator, ASPEN HYSYS has been on great support. Ethanol of 99, 71% is produced and this concentration is required because a dilute alcohol can cause corrosion to the internal parts of the engine. After doing economic analysis, it is determined that this process is viable; a profit of \$/a 1093065.50 is realized, the *net present value (NPV)*, \$/a 3497189.30 is positive, the *rate on return of investment (ROROI)* is more than the interest rate used and the investment return time is about 5 years 8 months, out of the 15 years plant's life span.

INTRODUCCIÓN.

El cambio climático, causado principalmente por las emisiones de gases de efecto invernadero, es un problema crítico en la actualidad. El sector de transporte ha sido un factor importante en la emisión de los gases contaminantes. Sustituyendo la gasolina y el diesel por biocombustibles y mejorando el sistema de transporte, es posible lograr un sistema de transporte sostenible (Demirbas, 2006).

Los biocombustibles tienen un gran potencial para reducir la emisión de dióxido de carbono a lo largo del ciclo de combustión en los vehículos porque no contribuyen a la emisión neta del dióxido de carbono (Lombardi, 2003). Comparado con la gasolina convencional, la reducción neta de la emisión de los gases de invernadero es estimada entre 70-90% (Magnusson, 2007) produciendo y usando el etanol lignocelulósico.

Combinando la hidrólisis enzimática de la celulosa para producir el etanol y usando biomasa como combustible es posible reducir la emisión de los gases de invernadero (dióxido de carbono-equivalente) a casi cero (Mosier *et al.*, 2002; Zhanget *al.*, 2004; Panet *al.*, 2005).

Existen varios tipos de materiales lignocelulósicos como las biomásas de madera, cosechas herbáceas y residuales agrícolas, como las cáscaras de arroz, pajas de trigo, tallos de maíz, etcétera, que son materias primas potenciales para la producción de bioetanol, pero según Balat y Balat, (2009), la cáscara de arroz es una de las materias lignocelulósicas con mayor rendimiento en la producción de bioetanol.

La producción de arroz en Cuba fue de 247 mil toneladas en 2010, de las cuales el 15% fue producido en Matanzas. En esta provincia más del 90% del arroz cosechado proviene de molinos artesanales y se espera que para 2015, la provincia dé un gran salto con vistas al autoabastecimiento de este grano al producir 70 mil toneladas (MINAGRI, 2011). Esto resulta a una generación masiva de las cáscaras de arroz que se utiliza principalmente para la alimentación de los animales y el resto es desechado. La cáscara de arroz tiene bajo costo y se encuentra en la mayoría de las provincias del país.

Además la cáscara de arroz tiene varios efectos negativos al ambiente; se degrada lentamente en el suelo, trae algunas enfermedades al suelo y tiene alto contenido de

minerales. Al quemarse aumenta la contaminación ambiental y, consecuentemente, afectaciones a la fauna y flora. Esto aumentaría la necesidad de utilizarlas en otras áreas, por lo tanto se hace ideal para la producción de bioetanol. Por lo antes expuesto se arriba al siguiente problema de la investigación:

¿Cómo desarrollar una tecnología que permita la producción de etanol celulósico a partir de la cáscara de arroz como materia prima?

Hipótesis

Si se realiza una síntesis preliminar del proceso de producción de etanol celulósico se podrá desarrollar un caso base que permita definir la factibilidad técnica económica de la producción de este biocombustible a partir de la cáscara de arroz como materia prima.

Objetivo general

Desarrollar un caso base de una tecnología de producción de etanol combustible a partir de la cáscara de arroz.

Para darle el cumplimiento al objetivo expuesto se desarrollarán las siguientes tareas de investigación:

- Realizar un estudio bibliográfico sobre la producción de bioetanol a partir de los materiales lignocelulósicos.
- Determinar las etapas que permitan conducir el desarrollo y evaluación de la factibilidad tecnológica para la producción de bioetanol y coproductos a partir de cáscaras de arroz.
- Evaluar las posibilidades de la producción de bioetanol y coproductos a partir de la cáscara de arroz como materia prima, a través de su impacto técnico-económico.

Capítulo I: ANÁLISIS BIBLIOGRÁFICO

Introducción.

En este capítulo se realiza una caracterización de los materiales lignocelulósicos y, en específico, de la cáscara de arroz; se aborda su uso en la producción de biocombustibles, se hace una descripción general de producción de los biocombustibles a partir de los materiales lignocelulósicos. Se definen los pasos de la síntesis del proceso. También se mencionan las herramientas de análisis técnico-económico del proceso.

Para cumplir estos objetivos se realiza una búsqueda bibliográfica en las Bibliotecas Científico-Técnicas, la Biblioteca Virtual de la Facultad de Ingenierías de la Universidad de Matanzas, así como en diferentes bases de datos remota, disponible en INTERNET.

1.1. Antecedentes.

Los biocombustibles tienen un gran potencial de reducir la emisión de dióxido de carbono a lo largo del ciclo de combustión en los vehículos porque no contribuyen a la emisión neta del dióxido de carbono (Lombardi, 2003). El uso de biocombustible también disminuye la importación del petróleo.

Los biocombustibles líquidos hacen una pequeña, pero creciente, contribución al uso de combustibles a nivel mundial, representando el 2,7% en 2010. Sin embargo, en Estados Unidos representó el 4% del combustible automotor; en la Unión Europea cerca del 3% y en Brasil el etanol de caña de azúcar representó el 41,8%. Estados Unidos es el mayor productor de biocombustibles, seguido por Brasil y la Unión Europea. El etanol producido a partir de maíz, principalmente en Estados Unidos, representa más de la mitad del etanol producido a nivel mundial; mientras que el etanol de caña de azúcar, principalmente en Brasil, representa más de un tercio de la producción mundial.

Aunque solo el 3% del grano disponible a nivel mundial es usado para la producción de etanol, produciendo además casi 32,5 millones de toneladas para alimento animal como coproductos, el aumento de la producción mundial de etanol ha motivado un fuerte debate sobre la conversión de alimentos en combustibles y el uso con fines energéticos de tierras aptas para la alimentación humana (Martín y Martín, 2008). Por su gran disponibilidad y

bajo costo, la biomasa lignocelulósica es una materia prima muy prometedora para resolver este problema. Alrededor de 491 millones/año de etanol pueden ser producidos de la biomasa lignocelulósica, lo que es 16 veces superior a la producción actual de etanol en el mundo y puede reemplazar el 32% de la gasolina global (Balat y Balat, 2009). El etanol es una de las alternativas para la sustitución de gasolina y el diesel (Cardona y Sánchez, 2007). Hoy en día, el etanol se produce comercialmente utilizando materias azucaradas (como la caña y la remolacha) y materias que tiene almidón (como el maíz y el trigo). Materiales lignocelulósicos como biomasa de madera, cosechas herbáceas y residuales agrícolas como las cáscaras de arroz, pajas de trigo, tallos de maíz, etcétera; son materias primas potenciales pero el proceso de producir etanol a partir de estos está bajo desarrollo.

1.2. Materiales lignocelulósicos. Generalidades y composición.

Estos son aquellas partes de la biomasa vegetal que tienen como característica común el estar compuestos, fundamentalmente, por polisacáridos (celulosa y hemicelulosas) y lignina (un polímero de naturaleza fenólica) (Cheng *et al.*, 2009). Son una de las materias primas de interés industrial más importantes que existen en el mundo, debido a su composición y propiedades (que los hacen aptos para ser utilizados en multitud de procesos), así como a su carácter renovable, su abundancia y su bajo costo (Gullón, 2011).

Los materiales lignocelulósicos (de estructura heterogénea y compleja) pueden procesarse de un modo conceptualmente similar a como se trata el petróleo en una refinería, aislando distintas “fracciones” que se destinan a diferentes aplicaciones de mercado. Cada vez se presta más atención a este modo de procesar los materiales lignocelulósicos, habiéndose acuñado el término de “refinería de biomasa” o “biorrefinería” (Moure *et al.*, 2006; Cheng *et al.*, 2009) para hacer referencia a las instalaciones en las que se lleva a cabo la transformación de biomasa para producir combustibles, energía, y productos químicos, siguiendo una filosofía prometedora de cara al desarrollo de una nueva industria basada en la utilización de materiales renovables.

1.2.1. Composición de los materiales lignocelulósicos.

En general, los materiales lignocelulósicos están compuestos por componentes estructurales y componentes no estructurales como se muestra en la Figura 1.1. Contienen entre un 40-50% de celulosa, un 15-25% de lignina y un 18-40 % de hemicelulosas. Tanto los contenidos en lignina como en hemicelulosas presentan un amplio intervalo de variación en función del tipo de material considerado. El contenido de cenizas varía de una manera sustancial: en la madera, el contenido es inferior al 1%; en herbáceas, normalmente es superior (ciertas pajas de cereales como en el trigo y avena tienen porcentajes superiores al 3%), y las cáscaras de granos llegan incluso a contener un 8-14% de cenizas (Stewart *et al.*, 1997; Parajó *et al.*, 2004; Vegas *et al.*, 2004; Palmarola-Adrados *et al.*, 2005).

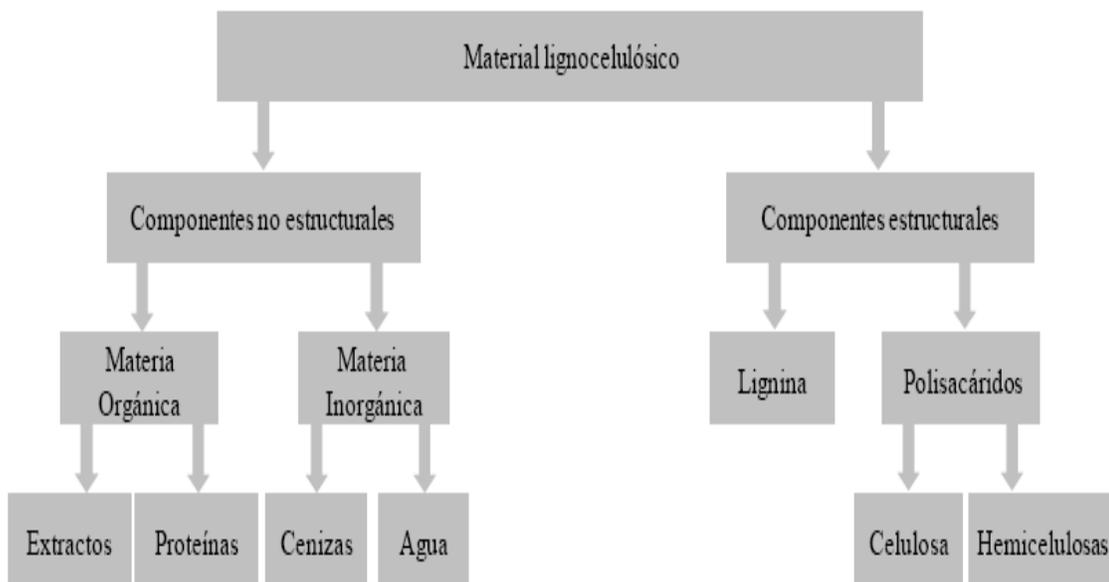


Figura 1.1. Composición de los materiales lignocelulósicos

Componentes Estructurales

Representan la parte más importante desde el punto de vista cuantitativo (alcanzan en torno al 85% en peso seco) y confieren firmeza y protección a la célula. Los componentes estructurales de los materiales lignocelulósicos se encuentran interpenetrados y unidos mediante interacciones químicas y físicas. Dentro de ellos se pueden distinguir dos tipos: **lignina** (constituida por unidades fenilpropano oxigenadas) y **polisacáridos** (constituidos por unidades de azúcares). Atendiendo a los azúcares constituyentes de los polisacáridos podemos diferenciar entre celulosa (cuya unidad estructural es la *glucosa*) y hemicelulosas (constituidas por diferentes *monosacáridos*).

❖ Lignina

La lignina es un polímero heterogéneo con estructura tridimensional y amorfa formado a partir de precursores (alcoholes cumarílico, coniferílico y sinápílico) que se unen entre sí mediante enlaces tipo C-aril-éter o carbono-carbono (C-C), con índices de polimerización variables (Christiernin *et al.*, 2005). La Figura 1.2 muestra la estructura de los precursores de la lignina.

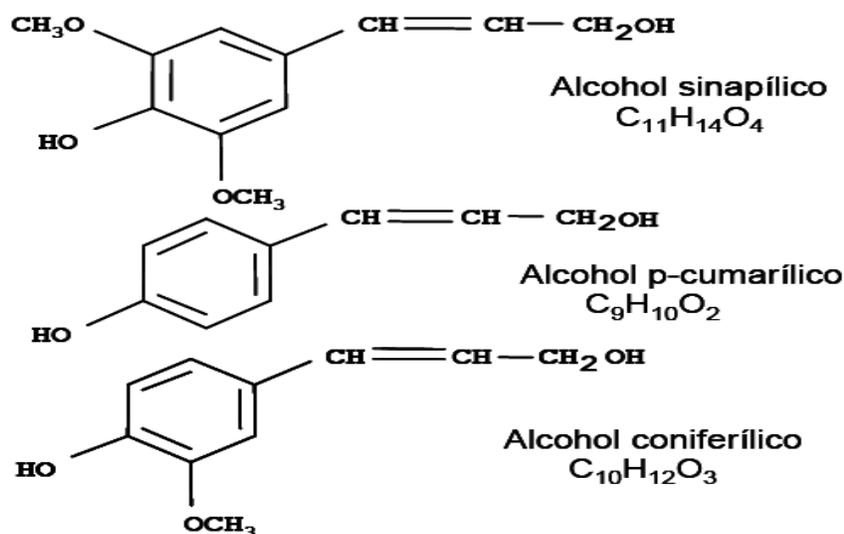


Figura 1.2. Estructura química de los precursores de la lignina.

Las paredes celulares de las cáscaras de los cereales contienen componentes fenólicos, como el ácido ferúlico, p-cumárico y sinápico, que representan el 1-2% del peso seco del

material, encontrándose esterificados con las hemicelulosas, y presentando propiedades antioxidantes (Baublis *et al.*, 2000, Andreasen *et al.*, 2001). En arroz, el ácido ferúlico y el ácido p-cumárico son los principales compuestos fenólicos, encontrándose en la fibra dietética en forma libre, en forma conjugada soluble, o en forma insoluble (Sosulskiet *et al.*, 1982). Por otro lado, Sun *et al.* (2001) determinaron en la cascarilla de arroz un 0,86% de ácido p-cumárico y 0,87% de ácido ferúlico. Aproximadamente el 56% del ácido p-cumárico y el 60% del ácido ferúlico se encontraban esterificados con la lignina y/o polisacáridos.

❖ Celulosa.

Es el componente mayoritario de los materiales lignocelulósicos y es la base estructural de las células vegetales. Es el polímero biosintético más abundante en la naturaleza, y presenta una gran importancia económica, debido al aprovechamiento tecnológico que se hace de ella. Las moléculas de celulosa, de fórmula $(C_6H_{10}O_5)_n$, son polímeros lineales constituidos por unidades estructurales de anhidroglucosa. Las unidades de glucosa presentes en los extremos de la molécula de celulosa presentan un grupo OH^- adicional respecto a las unidades internas. El grupo OH^- situado en el C_1 de la última glucosa de la molécula presenta propiedades reductoras, y el grupo OH localizado en el C_4 de la glucosa situada al inicio de la cadena es un grupo hidroxil alcohol y, en consecuencia, no reductor. Se muestra la estructura de la celulosa por la Figura 1.3 siguiente:

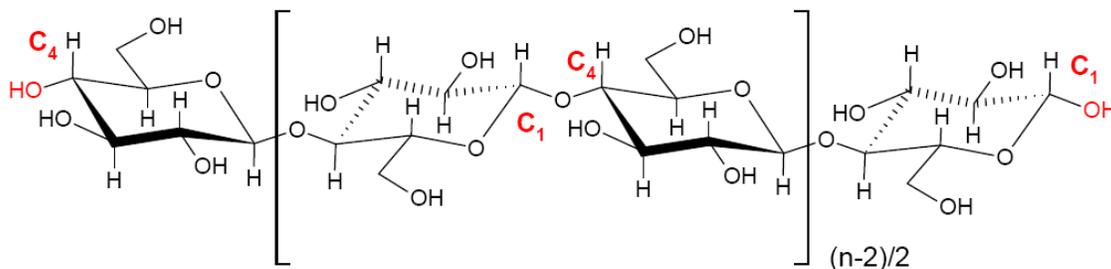


Figura 1.3. Estructura de la cadena lineal de celulosa (n : grado de polimerización).

❖ **Hemicelulosas**

Suponen entre el 18 y el 40% en peso seco de los materiales lignocelulósicos. La función de las hemicelulosas en los vegetales es facilitar las uniones químicas entre la celulosa y la lignina, actuando como puente de unión entre ellas. Las hemicelulosas, a diferencia de la celulosa, están compuestas por diferentes azúcares, formando cadenas más cortas y con ramificaciones. Entre los azúcares que forman las hemicelulosas podemos encontrar pentosas (xilosa, arabinosa), hexosas (glucosa, manosa, galactosa), ácidos urónicos y desoxihexosas (ramnosa y fucosa) (Pérez *et al.*, 2002). La fracción hemicelulósica, tanto en cantidad como en variedad, es la que presenta diferencias más significativas entre los diversos materiales lignocelulósicos (Ebringerová & Heinze, 2000). La Figura 1.4 siguiente muestra las unidades que forman las hemicelulosas.

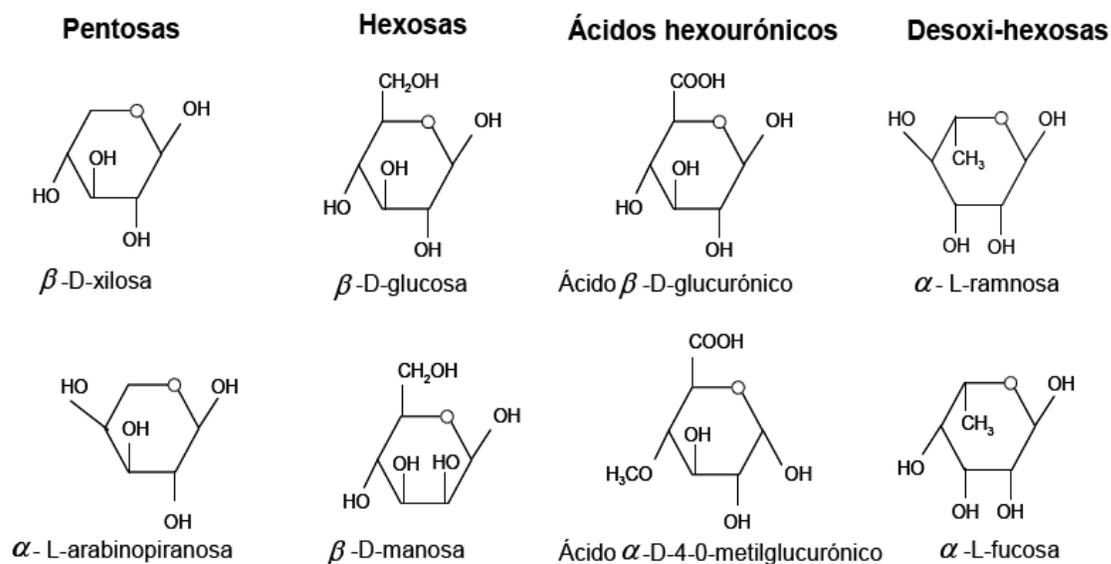


Figura 1.4. Unidades constituyentes de las hemicelulosas.

La Tabla 1.1 siguiente muestra el contenido en los distintos componentes estructurales (celulosa, hemicelulosas y lignina) de materiales lignocelulósicos de diferentes orígenes, así como las fuentes bibliográficas empleadas en su elaboración.

Tabla 1.1. Contenido en celulosa, hemicelulosas y lignina de diferentes materiales lignocelulósicos (% en peso sobre el total del material seco)

Materiales lignocelulósicos	Celulosa	Hemicelulosa	Lignina	Referencia
Materiales de origen agrícola				
Almidón	89-95	2-5	0-0,9	Cowling,1975; Hon, 2000
Cáscara de arroz	26,2-47	19-24,5	9,9-24	Blanch & Wilke, 1983, Fanet <i>et al.</i> , 1987
Cáscara de trigo	32,3-50	23,6-35,6	8,9-22,8	Ranganathan <i>et al.</i> , 1985, Bjerre <i>et al.</i> , 1996
Cáscara de almendra	26,8-50,7	28,9-34,6	20,4-26,3	Demirbas,2003; Nabarlantz <i>et al.</i> , 2005
Cáscara de nuez	25,6	22,1	52,3	Demirbas, 2003
Zuros de maíz	33,7-41,2	30-41,7	4,5-15,9	Babbar,1978; Thompson, 1995

1.3. Materiales lignocelulósicos como materias prima para la producción de bioetanol.

Hay varios materiales lignocelulósicos que se pueden utilizar para la producción de bioetanol. Entre ellos: las biomásas de madera, cosechas herbáceas y residuales agrícolas como las cáscaras de arroz, pajas de trigo, tallos de maíz, etcétera. Se han realizado varios estudios e investigaciones utilizando algunos como las pajas de cereales y tallos de maíz (Bjerre, *et al.*1996; Varga, *et al.* 2003) y se han desarrollado exitosas plantas pilotos (Thomsen, *et al.* 2006). Los materiales lignocelulósicos contienen polímeros de celulosa y hemicelulosas constituidos de largas cadenas de monómeros de azúcares unidos por lignina. Después de pretratamiento e hidrólisis, los azúcares se pueden convertir a etanol por fermentación. Hay varios métodos de pretratamiento como la oxidación húmeda (Bjerre, *et al.* 1996; McGinnis, *et al.* 1983; Schmidt *et al.*1998), tratamiento ácido, explosión con vapor (Galbe M, *et al.* 2002) y tratamiento hidrotérmico (Thomsen, *et al.* 2006). El principal objetivo de pretratamiento es para abrir las estructuras de lignocelulosa, para facilitar la hidrólisis enzimática. Se utiliza más la

Saccharomyces cerevisiae porque tiene más resistencia a los inhibidores formado durante el pretratamiento. Pero esta levadura puede convertir solamente los azúcares hexósicos celulosico como glucosa y manosa pero no a los pentósicos hemicelulósicos como xilosa y arabinosa.

La bioconversión de lignocelulosa a etanol consiste en 4 etapas fundamentales: el pretratamiento, la hidrólisis, la fermentación y la separación o destilación.

1.3 1. Pretratamiento.

El pretratamiento libera las hemicelulosas, reduce la cristalinidad de la celulosa y aumenta la porosidad del material, lo que facilita el acceso de las enzimas a las fibras (Galbe y Zacchi, 2002; Sun y Cheng, 2002). El pretratamiento es efectivo si: (i) produce fibras, cuya fracción celulósica es fácilmente hidrolizable por celulasas, (ii) preserva la utilidad de las hemicelulosas, y (iii) evita la formación de inhibidores de la hidrólisis y de la fermentación (Laser *et al.*, 2002). Para que el pretratamiento sea económico debe minimizar el uso de reactivos químicos, y el equipamiento y los procedimientos deben ser sencillos (Sun y Cheng, 2002).

Existen métodos físicos, biológicos, químicos y físico-químicos de pretratamiento (Mosier *et al.*, 2005b; Hu *et al.*, 2008). Los métodos físicos son costosos y poco efectivos. Los métodos biológicos son muy lentos, mientras que los métodos químicos y físico-químicos poseen menor costo y son más eficientes.

La selección del método de pretratamiento influye significativamente en el costo y desarrollo de las etapas subsiguientes de hidrólisis y fermentación. Los análisis técnico-económicos han demostrado que el pretratamiento es la etapa determinante para el éxito de la tecnología de producción de etanol celulósico, pues determina la extensión y el costo al que los carbohidratos pueden ser convertidos en etanol (Mosier *et al.*, 2005; Wyman, 2007).

Un pretratamiento se considera exitoso cuando mejora la formación de azúcares o facilita la formación de estos mediante hidrólisis, evita la degradación o pérdida de carbohidratos, no ocurre la formación de inhibidores para las etapas subsiguientes de hidrólisis y fermentación y es económicamente factible (Balat *et al.*, 2008).

1.3.2. Hidrólisis ácida de los polisacáridos de los materiales lignocelulósicos.

Los pretratamientos químicos emplean diferentes tipos de reactivos como ozono, ácidos, álcalis, peróxidos y solventes orgánicos. Los ácidos inorgánicos como el sulfúrico y el clorhídrico son los más usados en el pretratamiento químico de la biomasa.

En los estudios de la hidrólisis ácida, el ácido sulfúrico ha sido el ácido más investigado (Tahezadeh y Karimi, 2007a), aunque se han utilizado otros como el ácido clorhídrico y el ácido fosfórico (Gámez *et al.*, 2006). Dentro de estos procesos podemos considerar el uso de: (i) ácidos concentrados y (ii) ácidos diluidos.

Los procesos con ácidos concentrados se realizan a bajas temperaturas y dan rendimientos altos (hasta 90% del rendimiento teórico de glucosa), pero las altas concentraciones de los ácidos crean problemas con la corrosión del equipamiento, la recuperación de los ácidos es costosa y, si se trabaja con ácido sulfúrico, la neutralización de los hidrolizados con hidróxido de calcio, forma grandes cantidades de sulfato de calcio (Palmqvist y Hahn-Hägerdal, 2000a), lo que provoca incrustaciones en tuberías y equipamiento y el vertimiento de un residual sólido de difícil disposición. Además, se requiere del secado de la materia prima, lo que representa un alto consumo energético (von Sivers y Zacchi, 1995; Tahezadeh y Karimi, 2007a). No obstante, el proceso continúa generando interés gracias al desarrollo de nuevos métodos de separación del ácido sulfúrico (Abril, 2008). Recientemente en Alemania fue propuesto un proceso llamado “Biosulfurol”, en el cual el ácido es recuperado parcialmente mediante membranas aniónicas y el resto en forma de sulfuro de hidrógeno mediante el tratamiento anaeróbico del residuo acuoso. Los autores de este procedimiento afirman que su costo es bajo (van Groenestijn *et al.*, 2006). Otras tecnologías basadas en la hidrólisis con ácidos concentrados son comercializadas actualmente por los grupos norteamericanos Arkenol y Masada (Tahezadeh y Karimi, 2007a).

Por su parte, los procesos catalizados por ácidos diluidos pueden ser utilizados para la hidrólisis de todos los polisacáridos contenidos en los materiales lignocelulósicos, y también como pretratamiento antes de la hidrólisis enzimática de la celulosa (Tahezadeh y Karimi, 2007a).

Uno de los primeros métodos establecidos con el uso del ácido diluido fue el de Scholler (Faith, 1945). Este es un proceso *batch* en el cual el material es mantenido en ácido

sulfúrico al 0,5% y entre 1,1 y 1,2 MPa durante 45 minutos aproximadamente. Una modificación del proceso *Scholler* conocida como hidrólisis percolativa se ha utilizado por mucho tiempo en Rusia (Kholkin *et al.*, 1999). Tradicionalmente la hidrólisis con ácido diluido ha sido realizada en modo *batch*. En la actualidad los procesos tradicionales han sido modificados con la introducción de novedosos reactores que permiten configuraciones más eficientes desde los puntos de vista técnico y económico (Tahezadeh y Karimi, 2007a).

1.3.3. Hidrólisis enzimática.

Para la fermentación de los materiales lignocelulósicos, la celulosa debe ser degradada a glucosa (sacarificación) usando ácidos o enzimas. Si se emplean ácidos diluidos, se requieren temperaturas entre 200 – 240°C y concentraciones de ácido de alrededor de 1.5% ($\%w/w$) para hidrolizar la celulosa cristalina, pero la degradación de la glucosa a HMF y otros productos no deseados es inevitable bajo estas condiciones. De manera similar, la xilosa es degradada a furfural y otros productos (Hamelinck *et al.*, 2005). Una variante de hidrólisis ácida es el empleo de concentraciones de ácido extremadamente bajas y altas temperaturas en procesos discontinuos. (Ojumu y Ogunkunle, 2005).

La hidrólisis enzimática es un método selectivo, con mayor rendimiento, menor consumo de energía y sin formación de inhibidores (Wyman, 1996; Tahezadeh y Karimi, 2007b). Sus principales limitaciones son el alto costo de las enzimas (Saddler *et al.*, 1993; Sheehan y Himmel, 2001), el requerimiento de grandes reactores debido a la lentitud de la reacción y la inhibición de la reacción por los azúcares liberados (Hari-Krishna y Chowdary, 2000; Kádár *et al.*, 2004; Linde *et al.*, 2007).

La mayoría de las celulasas comerciales se obtienen anaeróbicamente a partir de *Trichoderma reesei*, aunque una pequeña porción son obtenidas de *Aspergillus niger*. La *T. reesei* libera una mezcla de celulasas, al menos dos *celobiohidrolasas*, cinco *endoglucanasas*, β -*glucosidasas* y *hemicelulasas* (Zhang y Lynd, 2004).

1.3.4. Hidrólisis y fermentación separada.

En este proceso, la composición de los materiales lignocelulósicos tiene una influencia importante en la dosis de enzimas (Foody *et al.* 2000). En particular, la fracción de arabinanos más xilanos del total de polisacáridos no almidonados determina los requerimientos de celulasas para convertir la celulosa en glucosa. De manera que, mientras mayor sea esta relación, menor será el consumo de enzimas después del pretratamiento y, por tanto, más económica será la producción de etanol.

La *Saccharomyces cerevisiae* ha demostrado su elevada resistencia a la presencia de inhibidores en los hidrolizados lignocelulósicos.

1.3.5. Sacarificación simultánea y fermentación.

Los procesos sacarificación simultáneo y fermentación muestran índices más atractivos que los procesos SHF tales como alto rendimiento de etanol y menos consumo de energía. En este caso, las *celulasas* y microorganismos son añadidos en la misma unidad de proceso permitiendo que la glucosa formada durante la hidrólisis enzimática de la celulosa sea inmediatamente consumida por los microorganismos de fermentación, convirtiéndola en etanol. De esta manera, el efecto inhibitorio de la glucosa sobre las *celulasas* es neutralizado.

Sin embargo, la necesidad de emplear mayor dilución para alcanzar propiedades reológicas adecuadas hace que la concentración final del producto sea baja. Además, este proceso opera en condiciones no óptimas para la hidrólisis y requiere mayor dosis de enzimas, lo cual influye positivamente en la conversión del sustrato, pero negativamente en el costo de la operación. Considerando la cantidad de enzimas como una parte importante de los costos de producción, se hace necesario encontrar métodos que reduzcan la dosis de *celulasas* a utilizar. Con este objetivo, se ha propuesto la adición de surfactantes (Alkasrawi *et al.* 2003) como el *Tween-20* y se ha demostrado que evita o disminuye la adsorción inútil de las *celulasas* en la lignina. Por otra parte, Saha *et al.* (2005a) obtuvo un incremento marginal (3.5%) en la sacarificación de cáscaras de arroz usando 2.5 g/L de *Tween-20*.

1.3.6. Separación de sólidos.

La solución de azúcares es separada del material sólido (fundamentalmente lignina) por filtración. La lignina (30% material seco), puede ser quemada directamente en un generador de vapor o tratada para su posterior utilización.

1.3.7. Destilación y deshidratación del etanol.

La concentración de etanol en la corriente de salida del fermentador suele ser baja (2 – 5%) por lo que es necesaria la etapa de destilación para lograr una concentración de etanol entre 95 – 99%.

Para la deshidratación de etanol se ha utilizado en los últimos tiempos una tecnología moderna denominada *tamices moleculares*. Este proceso utiliza la absorción y desorción natural del agua en tamices moleculares especiales, garantizando bajos costos de operación y consumo de energía. Mediante este proceso se puede obtener etanol combustible con un contenido de agua menor que 0,01% (v/v).

Una de las principales ventajas es que es solamente un fenómeno físico que no requiere de la adición de ningún reactivo químico. Además, requiere mucha menor inversión que la destilación extractiva o azeotrópica.

1.3.8. Evaporación.

El residuo de destilación contiene algunas partículas sólidas; así como componentes orgánicos volátiles. Esta corriente es concentrada por evaporación, donde la parte sólida puede ser quemada directamente en un generador de vapor y la corriente evaporada, conteniendo los componentes orgánicos volátiles, es enfriada y condensada.

Los componentes orgánicos volátiles tienen una alta demanda química de oxígeno por lo que puede ser usada para la producción de biogás a través de fermentación anaeróbica.

1.4. La cáscara de arroz como materia prima para la producción de etanol. Generalidades, composición y utilización.

Por su alto contenido de carbohidratos y la facilidad de recolección desde los sitios de procesamiento de arroz, la cáscara de arroz es una materia prima de interés para la producción de etanol (Saha *et al.* 2005; Martín *et al.* 2006; Martín *et al.* 2007a). Pero se requieren procesos de hidrólisis, catalizados por ácidos o enzimáticamente, para la obtención de azúcares fermentables. (Sharma, A. *et al.* 2001; Sun y Cheng 2002; Taherzadeh y Karimi 2007a).

En un estudio posterior (López *et al.*, 2011), se investigó el efecto de diferentes condiciones de pretratamiento ácido sobre la hidrólisis enzimática a través de un diseño compuesto central donde las variables investigadas fueron: temperatura (140 – 210°C), carga de biomasa (5 – 20% w/w), y concentración de ácido sulfúrico (0.5 – 1.5% w/v). En este estudio se determinó que la hidrólisis de los xilanos y de la fracción de glucanos fácilmente hidrolizables fue favorecida a bajas temperaturas (140°C) y para la hidrólisis enzimática de la celulosa se obtuvo un valor óptimo a 169°C, lo que permite considerar que una hidrólisis en dos etapas de las cáscaras de arroz puede ser la mejor estrategia de pretratamiento.

De acuerdo a la producción mundial de arroz (FAO Food Outlook 2009) y basado en que las cáscaras representan el 20% del arroz cosechado (Kim and Dale 2004), el potencial global de cáscaras de arroz es cerca de 139 millones de toneladas al año, las cuales pueden ser utilizadas como materia prima barata para la producción de etanol combustible en los países productores de arroz.

La producción de arroz en Cuba fue de 247 mil toneladas en 2010, de las cuales el 15% fue producido en Matanzas. En esta provincia más del 90% del arroz cosechado proviene de molinos artesanales y se espera que para 2015, la provincia dé un gran salto con vistas al autoabastecimiento de este grano al producir 70 mil toneladas (MINAGRI, 2011). Se puede ver como se muestra en la Figura 1.5, que la cáscara de arroz contiene alrededor de un 36% de celulosa, 12% de hemicelulosas, lignina (16%) y cenizas (20%) (Watanabe, *et al.* 1983; Watanabe, *et al.* 1984).

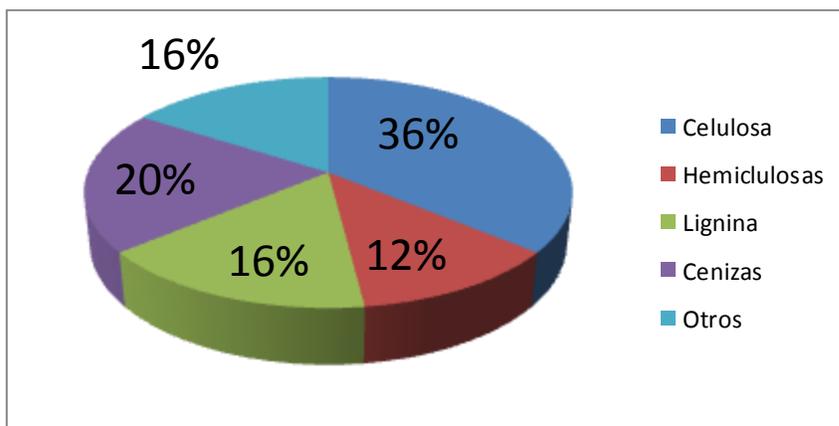


Figura 1.5. Composición química de la cáscara de arroz.

1.4.1. Usos de la cáscara de arroz.

- ❖ **Para Combustión:** Las cáscaras son generadas en un sitio específico (molinos) y pueden ser fácilmente recolectadas. En los Estados Unidos, el costo de instalación de una planta eléctrica que usa cáscaras de arroz, es aproximadamente 1 millón de dólares por MW.
- ❖ **Para Gasificación:** La gasificación de la cáscara de arroz para producir gas combustible puede tener varios objetivos: combustión directa en hornos o generadores de vapor, combustión en máquinas de combustión interna o producción de gas.
- ❖ **Como alimento animal:** La cáscara de arroz se considera un material residual y su uso como alimento animal se restringe debido a su baja digestibilidad, tamaño peculiar, baja densidad de bulto, alto contenido de cenizas (sílice), y características abrasivas.
- ❖ **Como fertilizante:** La cáscara de arroz, debido a su baja relación carbono – nitrógeno, pueden ser muy difícil de descomponer. Su alto contenido de celulosa y lignina y su superficie encerada impide el ataque microbiano debido a su baja capacidad de absorber agua.
- ❖ **Cenizas/Sílice:** Se utiliza como aditivo en la industria del acero. Se utilizan como aislantes durante la manufactura del acero para prevenir el enfriamiento rápido del acero y asegurar una solidificación uniforme. Además, es considerable el uso de las cáscaras de arroz en la industria del cemento (De Souza, *et al.* 2000), cerámicas, materiales refractarios, producción de furfural, abrasivos (Prabir K.*et al.* 1973; Chaudhary, *et al.* 2002; Chaudhary, *et al.* 2003; Moonjung *et al.* 2008) y silicato de sodio (van Soest, 2006).

1.5. Situación actual y perspectivas de la producción de etanol celulósico.

En la actualidad el costo de producción de bioetanol celulósico es todavía alto en comparación con el costo del etanol producido de jugo de caña de azúcar e incluso con el etanol de maíz. La etapa de pretratamiento continúa siendo la más importante con un costo de hasta 0,08 \$/L de etanol producido (International Energy Outlook, 2011). Se

espera que en un futuro cercano, la tecnología pueda reducir este costo mediante el desarrollo de nuevos métodos de pretratamiento.

La inversión total en energía renovable alcanzó 211 mil millones de dólares en 2010, un 24% más que en 2009. Si se tienen en cuenta las inversiones en nuevas capacidades, el total alcanza los 203 mil millones, distribuidos en nuevos parques eólicos y solares, plantas de biocombustibles, generación distribuida y agua para calefacción.

Los países con mayores inversiones fueron China, Alemania, Estados Unidos, Italia y Brasil. Por primera vez, el financiamiento para nuevas inversiones en energías renovables es mayor en países en desarrollo que en las economías desarrolladas (REN21, 2011).

La Figura 1.6 siguiente muestra la producción mundial del etanol desde 2000 hasta 2010.

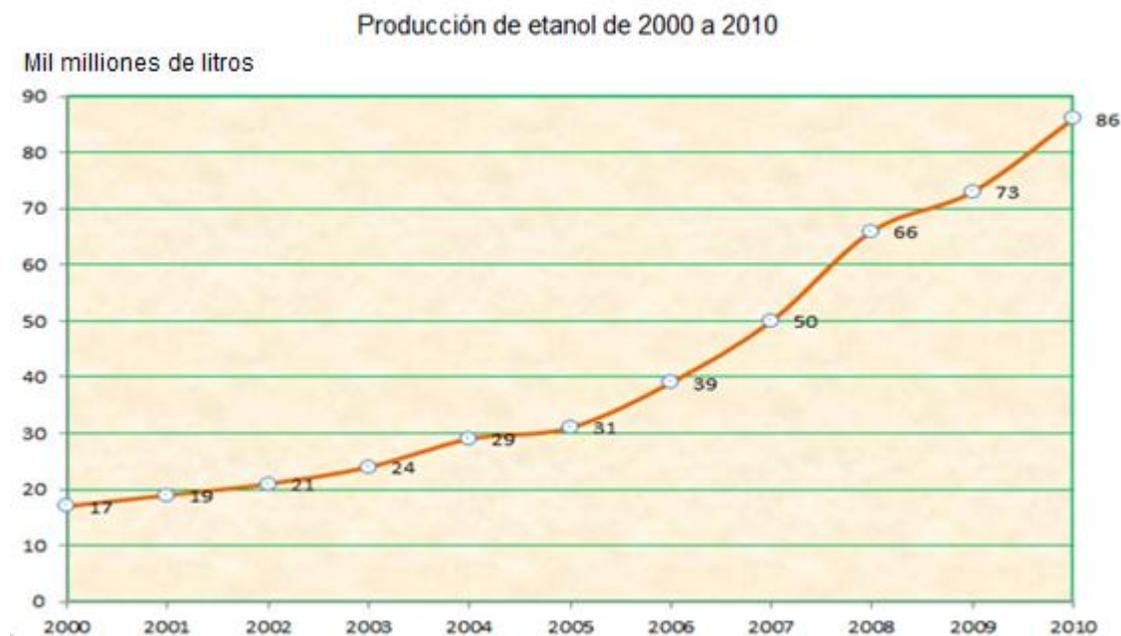


Figura 1.6. Producción mundial de etanol de 2000-2010.

Datos tomado de (REN21, 2011).

A continuación la Tabla 1.2 muestra los primeros 15 países productores de bioetanol con Estados Unidos en el tope con más de 50% de la producción total mundial. (REN21, 2011)

Tabla 1.2. Los 15 primeros países productores de bioetanol (2010).

País	Producción de bioetanol (mil millones de litros)
Estados Unidos	49
Brasil	28
Alemania	1.5
Francia	1.1
China	2.1
Argentina	0.1
España	0.6
Canadá	1.4
Tailandia	0.4
Italia	0.1
Indonesia	0.1
Bélgica	0.3
Polonia	0.2
Reina Unidos	0.3
Colombia	0.4
Total	86

(REN21, 2011)

Durante los últimos años, se han propuesto diversas tecnologías para la producción de etanol celulósico (Bueno, 2008). Aunque varias de ellas ya se encuentran en estados iniciales de comercialización (Waltz, 2008), un obstáculo para su expansión ha sido el alto costo de los procesos de sacarificación de los polisacáridos para la obtención de azúcares fermentables. La etapa más costosa dentro del proceso productivo es el pretratamiento, el cual es la operación encaminada a superar la resistencia natural de la biomasa lignocelulósica a su procesamiento biotecnológico (Wyman, 2007).

La prehidrólisis con ácido sulfúrico diluido es un método de pretratamiento, cuya efectividad ha sido ampliamente demostrada (Mosier et al., 2005b). Sin embargo, aunque este método ha permitido alcanzar altos rendimientos de azúcares y bajos costos para algunas materias primas específicas (Wyman et al., 2005), la extrapolación de esos

resultados a otros materiales no es realista y requiere de experimentación para su sustentación (Mosier et al., 2005a).

Las cáscaras de arroz (*Oryza sativa*) son residuos lignocelulósicos, que están disponibles en grandes cantidades en los sitios de procesamiento de ese cereal, y pueden ser considerados para la producción de etanol celulósico en países tropicales. Sin embargo, la caracterización química de distintos lotes de ese material en Cuba reveló considerables diferencias cualitativas entre las cáscaras de arroz procedentes de molinos industriales y las procedentes de molinos artesanales (Martín et al., 2006). Aunque se ha demostrado la potencialidad de la prehidrólisis ácida como método de pretratamiento de cáscaras de arroz (Saha et al., 2005; Saha y Cotta, 2006; Wei et al., 2009), la mayoría de las investigaciones han utilizado cáscaras generadas en molinos industriales

En los próximos dos años se construirán cuatro plantas nuevas, con China y Brasil, listos para iniciar la producción a toda escala para 2013. Novozymes está trabajando con Sinopec, la refinadora de petróleo china, y con Cofco, el conglomerado chino de agronegocios, en la construcción de una planta demostrativa en China este año. La Agencia Internacional de Energía (International Energy Agency) predice que el consumo global de biocombustible se incrementará de 55 millones de toneladas de petróleo equivalente actualmente a 750 millones en 2050, aumentando la proporción de biocombustible del mercado del combustible de transporte desde 2% a 27% (International Energy Agency, 2011).

1.6. Síntesis de procesos químicos.

La **síntesis** es la creación del proceso para transformar las corrientes de alimentación en productos (SMITH, 2005). La simulación predice cómo actuaría el proceso de haberlo hecho. La síntesis tiene 2 actividades importantes:

- ❖ La selección de los pasos individuales de transformación.
- ❖ La interconexión de los pasos individuales ya formados para lograr la transformación final requerida.

Los procesos químicos se diseñan como parte de las actividades industriales sostenibles que retiene la capacidad del ecosistema que pueda soportar la vida y las actividades

industriales en futuro. La utilización eficientemente de la materia prima para prevenir la producción de desechos que puedan agredir el medio ambiente. También el consumo de energía y el agua tiene que ser adecuado para prevenir la acumulación del dióxido de carbono y deterioro de las reservas de agua.

Creación del nuevo proceso.

1. Etapa de creación del proceso.

Esta etapa comprende los siguientes pasos:

- Creación de la base de datos preliminar.
- Experimentos.
- Síntesis preliminar del proceso.

- **Creación de la base de datos preliminar.**

En este paso, con el objetivo de facilitar el trabajo posterior de síntesis, se elabora una base de datos con información relativa al proceso, en la que se ofrece información necesaria de materias primas, productos deseados y subproductos, que permitan la selección de la vía de obtención adecuada. Entre la información que se brinda tenemos: masa molar, punto normal de ebullición y punto de fusión. Respecto a las reacciones químicas, la conversión, temperatura y presión debe ser también conocido.

- **Experimentación.**

Se realiza con la finalidad de obtener información sobre aspectos que aún no han sido lo suficientemente estudiados y que son necesarios para llevar a cabo la síntesis del proceso.

- **Síntesis preliminar del proceso.**

Antes de proceder a realizar la síntesis preliminar del proceso se define si el proceso es discontinuo (Flujos menores que 500 t/año) o continuo (Flujos mayores que 5000 t/año) (Márquez, 2003). Teniendo en cuenta que los procesos discontinuos se usan si las velocidades de producción son bajas, cuando se producen materiales farmacéuticos o electrónicos o por razones de seguridad. Por otra parte, los procesos continuos son los que predominan en la industria química por razones económicas. Además, deben definirse las especificaciones del producto y las materias primas mediante las propiedades, composición molar o másica, flujo másico, fase, temperatura y presión.

También se deben tener en cuenta los siguientes bloques de operaciones del proceso, en los cuales se incluyen las diferentes operaciones unitarias:

- Reacciones químicas.
- Separación de compuestos químicos.
- Separación de fases.
- Cambios de temperatura.
- Cambios de presión.
- Cambios de fase.
- Mezclado o división de corrientes.

Con estos bloques de operaciones se construye el diagrama de flujo en los primeros pasos de la síntesis. Posteriormente se precisan las operaciones unitarias y los equipos a utilizar.

En el esquema del proceso de síntesis y diseño de un proceso químico deben señalarse tres etapas principales:

1. Creación del nuevo proceso
2. Desarrollo del caso base
3. Diseño detallado

1.7. Desarrollo del caso base

Etapas de desarrollo del caso base.

Al terminar la etapa de creación del proceso se seleccionan una o dos alternativas para su desarrollo posterior en lo que se llama Diseño del caso base. Esta etapa comprende los siguientes pasos:

1. Diagrama de flujo detallado del proceso
2. Integración del proceso
 - Diagrama de flujo detallado del proceso.

En esta etapa se añaden equipos no incluidos en la síntesis preliminar como bombas, acumuladores de reflujo y tanques, se nombran los equipos y corrientes, se prepara una

lista de los equipos principales. Se completan todos los balances de materiales y energía y se elabora un diagrama de flujo con la simbología adecuada.

- Integración del proceso.

En el caso que se aborda, han sido estudiados una amplia variedad de procesos para la producción de etanol a partir de materiales lignocelulósicos por bioconversión. Muchos de estos procesos están basados en la hidrólisis ácida de estos materiales. Pero en la última década, la hidrólisis enzimática ha demostrado ser mucho más prometedora para la sacarificación de la celulignina. Este proceso es muy complejo. Consiste en un gran número de etapas fuertemente interrelacionadas; en las cuales, el pretratamiento de la materia prima, la hidrólisis enzimática, la fermentación de las hexosas, la recuperación y purificación del etanol, la generación de vapor y el tratamiento de residuales son las etapas más importantes. (Galbe, 1994).

La simulación del proceso de obtención de etanol a partir de cáscaras de arroz está basada principalmente en resultados obtenidos en el laboratorio y en algunos datos tomados de plantas pilotos en operación, debido a que no existen procesos de producción a escala industrial.

El diseño de procesos asistido por computadoras se refiere a la aplicación de programas de computación para el diseño y análisis de un sistema o subsistemas (Domínguez, 2001). Estas herramientas son comúnmente usadas para predecir el rendimiento de la planta, comparar alternativas de diseño y/o tecnologías, predecir el rendimiento basado en combustibles alternativos, la optimización de la operación del ciclo y evaluar la degradación del funcionamiento de un componente.

Las herramientas de análisis están principalmente basadas en las ecuaciones fundamentales de conservación de la materia y la energía, y pueden ser usados para modelar una amplia variedad de sistemas que contengan ciclos termodinámicos abiertos o cerrados (Boehm, 1997; Himmelblau, 1997).

Para el diseño y análisis del proceso en estudio, se emplearán los siguientes programas:

Aspen Plus: [Aspen Technology, Inc.]. Este es un simulador gráfico de procesos de propósito general. Principalmente enfocado para la industria química y petroquímica. (Aspen Technology, 2008b).

Aspen HYSYS: [Aspen Technology, Inc.]. Este paquete permite la simulación dinámica y en estado estacionario a través de interface gráfica. Ofrece una optimización multivariable para el diseño de procesos de modelación dinámica integrada para el desarrollo de estrategias de control de procesos e interface gráfica con *software* de control digital (Aspen Technology, 2008a).

1.8. Propiedades físicas y químicas del bioetanol.

El bioetanol es un combustible oxigenado que contiene un 35% de oxígeno que reduce la emisión de gases oxigenados de nitrógeno, proveniente de la combustión. Comparado con las otras fuentes de energía como la gasolina, el bioetanol es renovable y reduce la contaminación ambiental. El bioetanol tiene un alto número de octano (108), anchos límites de inflamabilidad, mayores velocidades de la llama y mayores calores de vaporización. Estas propiedades permiten mayor razón de compresión y menor tiempo de ignición, que crea una ventajosa eficiencia teórica que la gasolina en los sistemas internos de combustión. El bioetanol se mezcla con gasolina para formar *E10* (10% bioetanol y 90% gasolina), pero se puede utilizar en mayores porcentos como *E85* o *E95*. Entre las desventajas que tiene el bioetanol es que posee baja densidad energética que la gasolina (66% mayor que la gasolina), es corrosiva, tiene baja luminosidad de la llama, baja presión de vapor, es miscible con el agua y tóxico al ecosistema (MacLean *et al.*, 2003).

1.9. Conclusiones parciales del capítulo I.

- ✓ El bioetanol combustible es muy importante ya que ofrece considerables beneficios económicos así como ambientales, y se puede producir a partir de biomasa renovable.
- ✓ La cáscara de arroz es uno de los materiales lignocelulósicos más importantes en la producción de bioetanol debido a su composición y propiedades, su carácter renovable, alto rendimiento, abundancia y bajo costo.
- ✓ La bioconversión de cáscara de arroz a etanol constará de 4 etapas fundamentales: pretratamiento ácido diluido en dos etapas, la hidrólisis enzimática de la celulosa, la fermentación de los hidrolizados y la destilación.
- ✓ Para la síntesis y desarrollo del proceso caso de estudio, se utilizará la metodología de síntesis y diseño de Seider que presentan los pasos importantes en cada etapa del proceso.

Capítulo II: SÍNTESIS Y SIMULACIÓN DEL PROCESO.

Este capítulo se fundamenta en la síntesis del proceso de producción de etanol a partir de la cáscara de arroz. También se muestran los procedimientos y los resultados obtenidos a través del uso del simulador como objeto de apoyo en la creación del proceso químico.

2.1. Síntesis de procesos químicos.

En un proceso químico, la transformación de las materias primas en productos de interés comúnmente no se puede lograr en una sola etapa. Por tanto, la transformación global debe ser separada en una serie de etapas con transformaciones intermedias. Estas son llevadas a cabo a través de reacciones, separación, mezclado, calentamiento, cambios de presión, reducción de tamaño de partículas, etc. Una vez que las etapas individuales se seleccionan deben interconectarse para garantizar la transformación global dando lugar al diagrama de flujo del proceso (Seider, 1999).

Cuando el diagrama de flujo se estructura, se debe llevar a cabo la simulación del proceso para predecir cómo el proceso se comportará si es desarrollado. El modelo de simulación predice flujos, composición, temperaturas y presiones de los productos a partir de las asumidas para la alimentación. Además, permite diseñar los equipos de forma individual a partir de los parámetros de operación predichos (Smith, 2005).

Existen muchas facetas de la evaluación del funcionamiento de un proceso. Un buen análisis económico es obviamente el primer criterio, pero no el único. Los procesos químicos deben diseñarse como parte de una actividad industrial sostenible. Para procesos químicos esto significa que el proceso debe prevenir la generación de residuales agresivos al ambiente.

La síntesis de una correcta estructura y la optimización de los parámetros en el diseño de las reacciones y los sistemas de separación son, generalmente, las tareas más importantes del diseño (Peter y Timmerhaus, 1991).

El primer paso que debe seguirse en el proceso de síntesis es la definición y evaluación del Problema primitivo, que consiste en valorar las diferentes alternativas que permitan resolver dicho problema y realizar un tamizado de las mismas, para solo pasar a investigar aquellas alternativas más factibles. Entre estas alternativas está la creación de un nuevo proceso químico que permita el aprovechamiento de las cáscaras de arroz en el proceso de producción de bioetanol para su utilización como combustible automotor. Una

revisión de la literatura científica y empresarial permite obtener la información técnica y económica que se necesita en el análisis de las diferentes alternativas.

Después de la adecuada definición del problema primitivo y de analizar la información científica localizada en la literatura especializada, se deben llevar a cabo tres etapas básicas:

- Creación del nuevo proceso.
- Desarrollo del caso base.
- Diseño detallado.

Para el adecuado desarrollo de estas tres etapas se debe seguir la estrategia global para la síntesis de un proceso químico dado por Turton, (1998); Seider, (1999). La cual consta de las siguientes etapas generales:

- Definir las reacciones involucradas.
- Establecer la distribución de especies.
- Diseñar los sistemas de separación.
- Diseñar sistemas con integración de energía.
- Incorporar criterios de seguridad de procesos.
- Analizar los aspectos ecológicos pertinentes.

En la metodología del proceso de síntesis, referida en el presente trabajo, se estudia solamente la etapa de **Creación del nuevo proceso** y **Desarrollo del Caso Base**, pues no se cuenta con la información suficiente para el diseño detallado de la planta.

- Etapa de creación del proceso.

Esta etapa comprende los siguientes pasos:

- Creación de la base de datos preliminar.
- Experimentos.
- Síntesis preliminar del proceso.

2.1.1. Creación de base de datos preliminar.

En este paso, con el objetivo de facilitar el trabajo posterior de síntesis, se elabora una base de datos con información relativa al proceso, en la que se ofrece información necesaria de materias primas, productos deseados y subproductos, que permitan la selección de la vía de obtención adecuada. Entre la información que se brinda tenemos: masa molar, punto normal de ebullición y punto de fusión. Respecto a las reacciones químicas, la conversión, temperatura y presión debe ser también conocido. Los datos importantes del proceso se encuentran en la parte de la síntesis preliminar; las

características de materias primas así como los productos, las temperaturas y presiones y otros datos de interés.

2.1.2. Experimentación.

Se realiza con la finalidad de obtener información sobre aspectos que aún no han sido lo suficientemente estudiados y que son necesarios para llevar a cabo la síntesis del proceso. Los parámetros de operación en cada etapa son las siguientes:

Hidrolisis de almidón.

Temperatura (T) = 125⁰ C.

Tiempo (t) = 74 minutos.

Concentración del ácido sulfúrico = 0,36%.

Concentración de sólidos =8%.

Hidrolisis de la celulosa.

Temperatura (T) = 175⁰ C.

Tiempo (t) = 10 minutos.

Concentración del ácido sulfúrico =1%.

Concentración de sólidos = 10%.

Hidrolisis enzimática.

Temperatura (T) = 50⁰ C.

Presión (P) = 101,325 kPa.

Tiempo (t) = 48 horas.

Concentración de la enzima =25 FPU/g de cáscaras de arroz.

Concentración de sólidos = 5%.

Fermentación.

Temperatura (T) = 30⁰ C.

Presión (P) = 101,325 kPa.

Tiempo (t) = 48 horas.

pH =4,8.

2.1.3. Síntesis preliminar del proceso.

Antes de proceder a realizar la síntesis preliminar del proceso se define si el proceso es *discontinuo* o *continuo*. Teniendo en cuenta que los procesos discontinuos se usan si las velocidades de producción son bajas, cuando se producen materiales farmacéuticos o electrónicos o por razones de seguridad. Por otra parte, los procesos continuos son los que predominan en la industria química por razones económicas. Además deben definirse

las especificaciones del producto y las materias primas mediante las propiedades, composición molar o másica, flujo másico, fase, temperatura y presión.

También se deben tener en cuenta los siguientes bloques de operaciones del proceso, en los cuales se incluyen las diferentes operaciones unitarias:

- Reacciones químicas.
- Separación de compuestos químicos.
- Separación de fases.
- Cambios de temperatura.
- Cambios de presión.
- Cambios de fase.
- Mezclado o división de corrientes.

Con estos bloques de operaciones se construye el diagrama de flujo en los primeros pasos de la síntesis. Posteriormente se precisan las operaciones unitarias y los equipos a utilizar.

El proceso de síntesis incluye la selección de operaciones de procesamiento para convertir las materias primas en productos. Cada operación juega un papel en la eliminación de una o más diferencias de propiedades. Para ir eliminando las diferencias se van adicionando las operaciones como se muestra en la siguiente tabla; según lo planteado por Turton, (1998); Seider, (1999).

El caso de estudio es un proceso continuo aunque puede ser que algunas operaciones específicas son discontinuas. El conjunto de todas las operaciones del proceso en general conforman un proceso continuo. Además según criterio de Márquez, (2003) un sistema continuo debe tener flujos mayores que 5000 t/año. En el proceso de estudio se maneja flujos de 72000 t/año, lo que quiere decir que cumple con este criterio. La Tabla 2.1 muestra los pasos más importantes de la síntesis del proceso químico.

Tabla 2.1: Pasos para la síntesis de procesos.

Pasos de la síntesis.	Operaciones del proceso.
1. Eliminar las diferencias en tipos moleculares.	Reacciones química.
2. Distribución de los compuestos químicos haciendo corresponder las fuentes y los sumideros.	Mezclado y división.
3. Eliminar las diferencias en composición.	Separación.
4. Eliminar las diferencias en temperatura, presión y fase.	Cambios de temperatura, presión y fase.
5. Tareas de integración: combinar las operaciones en procesos unitarios.	

 **Eliminar las diferencias de tipos moleculares.**

En este punto deben considerarse todas las alternativas posibles para convertir las materias primas en productos. Tomando los precios unitarios de los diferentes compuestos químicos involucrados se calcula el Beneficio bruto para cada alternativa considerando sólo el precio del producto y las materias primas. Como no se incluyen los costos capitales, ni de operación, se rechazan aquellas alternativas cuyo beneficio bruto sea negativo.

Para esto se sitúan los bloques de alternativas y se calculan los flujos externos de materias primas, productos y subproductos. Se considera para cada alternativa 100 % de conversión.

Se selecciona la alternativa cuyo beneficio bruto es mayor, o aquella que a pesar de que su beneficio bruto es positivo pero menor que otra de las alternativas, sea prioridad investigativa y de solución a problemas sociales, económicos y políticos.

$$\text{Beneficio bruto (Bb)} = \text{Valor del producto (Vp)} - \text{Costo materia prima (Cmp)} \quad (2.1)$$

A continuación la Tabla 2.2, muestra los resultados del cálculo de beneficio bruto. En este caso existe una sola variante y el beneficio bruto da positivo, por lo tanto se considera que el proceso es económicamente factible. Se puede continuar con el proceso de síntesis.

Tabla 2.2: Propiedades de materia primas y producto

Densidad del etanol(kg/) 30 ⁰ C	740
Precio del etanol (\$/L)	0,50
Densidad del agua (kg/m ³)	1000
Precio del agua (\$/L)	0,02
Precio de la cáscara de arroz(\$/t)	15

(Banco Central de Cuba, 2012; Livestock and Grain Market News, Little Rock, Arkanzas, 2012).

El precio de la enzima es 2,236\$/10⁶FPU (Garriga, 2010). La Tabla 2.3, muestra los resultados del cálculo de beneficio bruto del proceso.

Tabla 2.3: Hidrólisis y fermentación de la celulosa

	Celulosa	Agua	Etanol	Dióxido de carbono
Kmol	1	1	2	2
M(kg/kmol)	162	18	46	44
m(kg)	162	18	23	22
kg/kg de etanol	7,043	0,782	1	0,956
Precio(\$/kg)	0,015	0,02	0,608	
Valor de producto(\$/kg de etanol)	-	-	0,608	
Costo de materia prima(\$/kg de etanol)	0,106	0,016	-	
Beneficio Bruto(\$/kg de Etanol)		0,486		

Análisis.

Según el diagrama de los pasos en el diseño de procesos químicos de Seider, (1999), (ver **anexo.1**), si el valor del beneficio bruto no es favorable (menor que cero) no se puede seguir con el diseño del proceso químico ya que no es rentable. En este caso el valor del beneficio bruto es de 0.48 \$/kg de etanol, pues se puede seguir con el proceso de diseño, o sea, que se puede desarrollar el caso base. Se determinó que el proceso global es continuo y entonces se puede seguir con los pasos de síntesis preliminar de los procesos químicos.

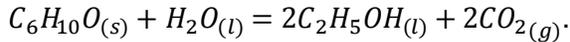
Cálculo del consumo de las materias primas y la generación de los productos del proceso.

Consideraciones

- 100% conversión
- Se consume 25000 kg/h de cáscara de arroz.

Entonces:

La reacción química



En la cáscara de arroz el 36% en masa es la celulosa.

Masa molar de $(C_6H_{10}O_5) = 162 \text{ kg/kmol}$.

Para calcular el flujo molar de celulosa:

$$n = \frac{m}{M} \tag{2.2}$$

Donde:

n - flujo molar.

m- flujo másico.

M-masa molar.

Se consume igual cantidad de agua según la estequiometria.

Masa molar del $(H_2O) = 18 \text{ kg/kmol}$.

Considerando que la conversión es 100% y la estequiometria, se puede determinar la cantidad de sustancia generada de los productos.

Moles generado o consumido = Moles entra • conversión • estequiometria.

Moles de $(C_2H_5OH) = n(C_6H_{10}O_5)_{entra} \bullet \text{conversión}(x) \bullet \text{estequiometria}$.

Para calcular el flujo másico:

$$m = n \bullet M \tag{2.3}$$

Donde:

m-flujo másico en kg/h.

n-flujo molar en kmol/h.

M-masa molar en kg/kmol.

Se genera igual cantidad molar de dióxido de carbono.

Masa molar de $(CO_2) = 44 \text{ kg/kmol}$.

Masa de dióxido de carbono generado = $n(CO_2) \bullet M(CO_2)$.

De esta manera se puede representar la etapa de la reacción con la Figura 2.1 siguiente:

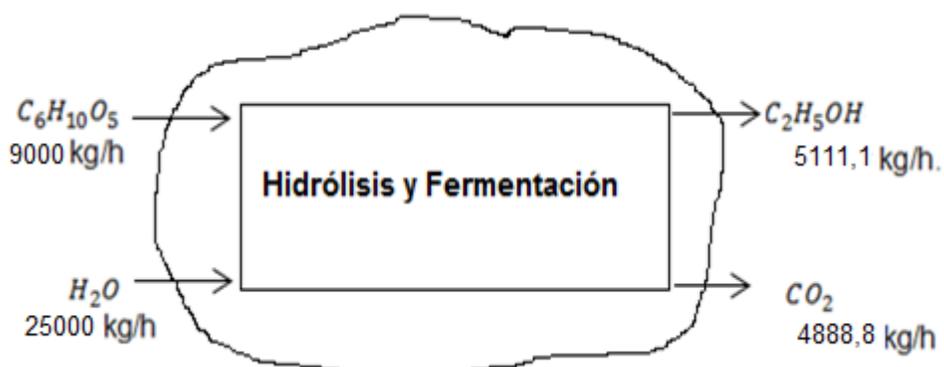


Figura 2.1: Esquema del consumo de las materias prima y generación de los productos.

La Tabla 2.4 muestra el resumen de consumo de las materias primas y generación de productos.

Tabla 2.4: Consumo de materias primas y generación de productos.

Dato	
Cantidad másica de celulosa en la cáscara de arroz (%)	36
Flujo másico de la cáscara de arroz(kg/h)	25000
Masa molar de dióxido de carbono(kg/kmol)	44
Masa molar de etanol(kg/kmol)	46
Masa molar de celulosa(kg/kmol)	162
Masa molar del agua(kg/kmol)	18
Conversión (%)	100
Cálculos	
Flujo másico de celulosa que entra (kg/h)	9000
Flujo molar de celulosa que entra (kmol/h)	55,555
Flujo molar de agua consumida (kmol/h)	1388,889
Flujo másico de agua consumida (kg/h)	25000
Flujo molar del etanol generado (kmol/h)	111,111
Flujo másico del etanol generado (kg/h)	5111,111
Flujo molar del dióxido de carbono generado (kmol/h)	111,111
Flujo másico del dióxido de carbono generado (kg/h)	4888,888

✚ Distribución de los compuestos químicos.

En este paso se hacen corresponder siempre que sea posible, las fuentes y sumideros de cada compuesto químico para que el flujo másico que entra al reactor iguale al flujo másico que sale.

Se introducen las operaciones de mezclado cuando un sumidero es suministrado por dos o más fuentes, también puede haber división.

Se consideran los excesos de reactivo, la conversión y las recirculaciones y se calculan las masas de cada compuesto químico; para esto se usan las recomendaciones de temperatura y presión de las reacciones recogidas en la fase experimental.

En este proceso existen 4 reacciones y se tiene que considerar cada reactor donde ocurre cada reacción independientemente.

Reactor No.1: Hidrólisis ácida de almidón (DAPH-1).

Consideraciones:

- Conversión de 97%.
- Contenido másico de almidón en la masa inicial = 14%.
- No se indica los valores de la reacción.
- No se considera la pureza del producto. Se debe mezclar la celulosa y el agua en relación de 1:1.

Reacción química en el reactor: $C_6H_{10}O_{5(s)} + H_2O_{(l)} = C_6H_{12}O_{6(l)}$.

Para calcular la cantidad en masa del almidón que entra al reactor; 14% en masa de la cáscara de arroz consumido.

Masa molar de $(C_6H_{10}O_5) = 162\text{kg}$.

Moles de $(C_6H_{10}O_5)$ consumido = moles que entra • conversión.

Los moles de agua consumida es igual al de almidón ya que la estequiometría 1:1.

Como la razón de la mezcla es 1:1, la cantidad del agua es igual a la cantidad del almidón.

Masa molar del $(H_2O) = 18\text{kg/kmo}$

Moles del $(H_2O) = \text{moles de almidón consumido}$.

La cantidad de glucosa que se genera = conversión • almidón entra.

Masa molar de $(C_6H_{12}O_6) = 180\text{kg/kmol}$.

Masa de glucosa generado = moles generado • masa molar.

Los resultados de la hidrólisis ácida de almidón se muestran en la Tabla 2.5 siguiente.

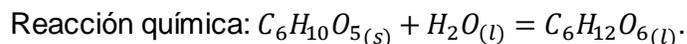
Tabla 2.5: Hidrólisis ácida de almidón

Datos (reactor DAPH_1)	
Cantidad de almidón en la cáscara de arroz	0,14
Flujo másico de la cáscara de arroz(kg/h)	25000
Masa molar de almidón(kg/kmol)	162
Masa molar del agua(kg/kmol)	18
Masa molar del glucosa(kg/kmol)	180
Conversión (%)	97
Razón de mezclado	1:1
Cálculos	
Flujo másico de almidón que entra (kg/h)	3500
Flujo molar de almidón que entra (kmol/h)	21,604
Flujo molar del almidón consumido (kmol/h)	20,956
Flujo másico del almidón consumido (kg/h)	3395
Flujo molar del agua que entra (kmol/h)	20,956
Flujo molar de del agua consumido (kmol/h)	20,328
Flujo másico del agua consumido (kg/h)	365,905
Flujo molar de glucosa generado (kmol/h)	20,956
Flujo másica de glucosa generado (kg/h)	3772,222

Reactor No.2: Hidrólisis ácida de celulosa (DAPH-2)

Consideraciones:

- Conversión de 40%.
- Contenido de celulosa en la masa inicial=36%
- No se indica los valores de la reacción.
- No se considera la pureza del producto. Se debe mezclar la celulosa y el agua en relación de 1:1



Para calcular la cantidad en masa de la celulosa que entra al reactor = 36% en masa de la cáscara de arroz.

Masa molar de $(C_6H_{10}O_5) = 162\text{kg}$.

Moles de $(C_6H_{10}O_5)$ consumido= moles entra•conversión.

Los moles de agua consumida son iguales a los moles de celulosa ya que la estequiometría es igual.

Como la razón de la mezcla es 1:1, entonces la cantidad del agua es igual a la cantidad de la celulosa.

Masa molar de (H_2O) = 18kg/kmol

Masa del (H_2O) = moles de agua (n) • masa molar (M).

La cantidad de glucosa que se genera = moles de celulosa consumida ya que la estequiometría es uno.

Masa molar de ($C_6H_{12}O_6$) = 180kg/kmo.l

Masa de glucosa generada = moles generado(n) • masa molar (M).

La Tabla 2.6 muestra los resultados de la hidrólisis ácida de la celulosa.

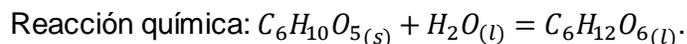
Tabla 2.6: Hidrólisis ácida de celulosa.

Datos (reactor DAPH_2)	
Cantidad de celulosa en la cáscara de arroz	0,36
Flujo másico de la cáscara de arroz(kg/h)	21605
Masa molar de celulosa (kg/kmol)	162
Masa molar del agua(kg/kmol)	18
Masa molar del glucosa(kg/kmol)	180
Conversión	0,4
Razón de mezclado	1
Cálculos	
Flujo másico de celulosa que entra (kg/h)	7777,8
Flujo molar de celulosa que entra (kmol/h)	48,011
Flujo molar de celulosa consumido (kmol/h)	19,204
Flujo másico de celulosa consumido (kg/h)	3111,12
Flujo molar del agua que entra (kmol/h)	48,011
Flujo molar del agua consumido (kmol/h)	19,204
Flujo másico de agua consumido (kg/h)	345,68
Flujo molar de glucosa generado (kmol/h)	19,204
Flujo másico de glucosa generado(kg/h)	3456,8

Reactor No.3: Hidrólisis enzimática (HE).

Consideraciones

- Conversión de 46%
- Contenido másico de celulosa es 60% de la masa que entra al reactor No. 2
- No se indica los valores de la reacción.



Para calcular la masa de celulosa que entra al reactor; 60% de Celulosa que entra al reactor 2.

Masa molar de $(C_6H_{10}O_5) = 162\text{kg/kmo.l}$

Moles de $(C_6H_{10}O_5) = \text{masa de celulosa (m)} / \text{masa molar de celulosa (M)}$.

Los moles de agua consumida son iguales a los de celulosa ya que la estequiometria es igual.

Masa molar del $(H_2O) = 18\text{kg/kmol}$.

Masa del $(H_2O) = \text{moles de agua} \bullet \text{masa molar del agua}$.

La cantidad de glucosa que se genera = moles de celulosa consumido ya que la estequiometria es 1:1.

Masa de glucosa generada = moles de glucosa (n) • masa molar de glucosa (M).

La Tabla 2.7 muestra los resultados de la hidrólisis enzimática.

Tabla 2.7: Hidrólisis enzimática de celulosa.

Datos (reactor HE)	
Masa molar de celulosa (kg/kmol)	162
Masa molar del agua(kg/kmol)	18
Masa molar del glucosa(kg/kmol)	180
Conversión (%)	46
Cálculos	
Flujo másico de celulosa que entra (kg/h)	4666,68
Flujo molar de celulosa que entra (kmol/h)	28,806
Flujo molar de celulosa consumido (kmol/h)	13,251
Flujo másico de celulosa consumido (kg/h)	2146,672
Flujo molar del agua que entra (kmol/h)	28.806
Flujo molar del agua consumido (kmol/h)	13,251
Flujo másico de agua consumido (kg/h)	238,519
Flujo molar de glucosa generado (kmol/h)	13,251
Flujo másico de glucosa generado (kg/h)	2385,192

Reactor No.4: Fermentación (FERM)

Consideraciones:

- Conversión de 90%.
- Contenido másico de glucosa que entra al reactor No.4 es la sumatoria de la cantidad de glucosa que se genera en los tres reactores anteriores.
- No se indica los valores de la reacción.

Reacción química en el reactor: $C_6H_{12}O_{6(s)} = 2C_2H_5OH_{(l)} + 2CO_{2(g)}$.

Masa de ($C_6H_{12}O_6$) que entra = sumatoria de las masas que salen de los reactores 1, 2 y 3.

Moles de ($C_6H_{12}O_6$) entra = masa que entra (m) /masa molar (M).

Masa molar de ($C_6H_{12}O_6$) = 180kg/kmol.

Moles de ($C_6H_{12}O_6$) consumido = moles que entra • conversión.

La cantidad de etanol que se genera = glucosa entra • conversión • estequiometria.

Masa de glucosa generado = moles (n) • masa molar (M).

La cantidad de CO_2 generado = glucosa entra • conversión • estequiometria.

Masa molar de (CO_2) = 44kmol/kg.

Masa de CO_2 generado = moles (n) • masa molar (M).

La Tabla 2.8 muestra los resultados obtenidos de la fermentación.

Tabla 2.8: Fermentación de glucosa.

Datos (reactor FERM)	
Masa molar de dióxido de carbono (kg/kmol)	44
Masa molar de etanol (kg/kmol)	46
Masa molar de glucosa (kg/kmol)	180
Masa molar del agua (kg/kmol)	18
Conversión (%)	90
Cálculos	
Flujo másico de glucosa que entra (kg/h)	9614,214
Flujo molar de glucosa que entra (kmol/h)	53,412
Flujo másico de etanol generado (kg/h)	96,142
Flujo másico de etanol generado (kg/h)	4422,538
Flujo másico de dióxido de carbono generado (kmol/h)	96,142
Flujo másico de dióxido de carbono generado (kg/h)	4230,254

Se puede representar los procesos como se muestra en la Figura 2.2.

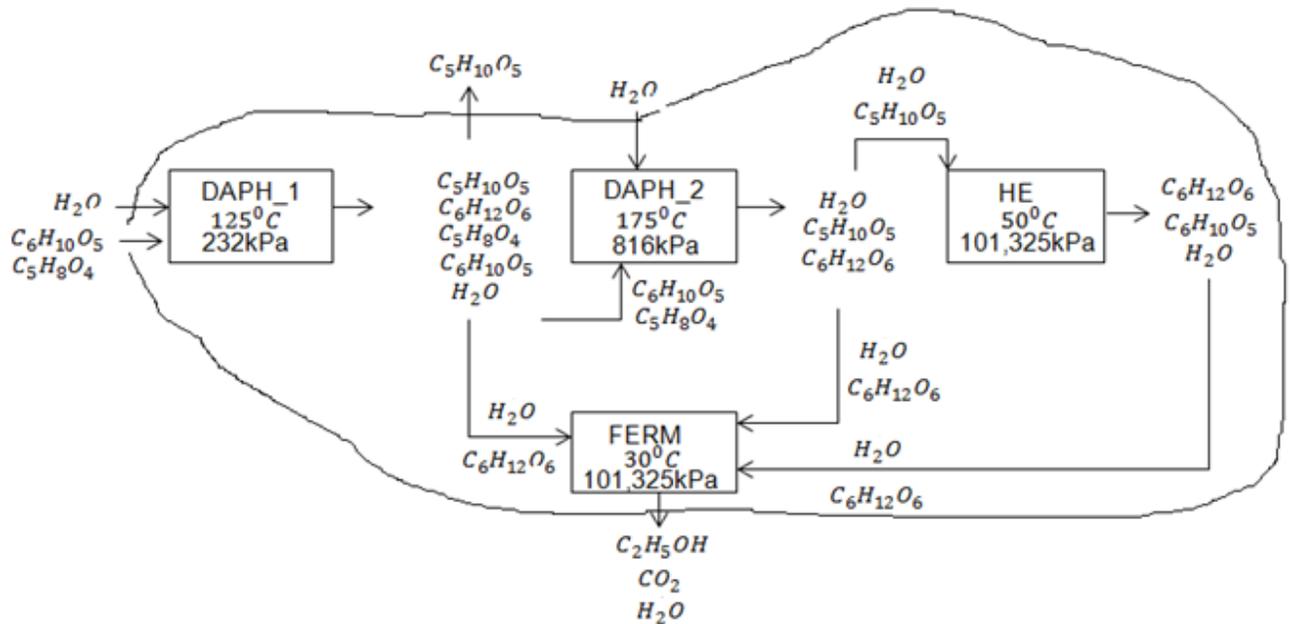


Figura 2.2: Esquema de la distribución de los compuestos químicos.

Análisis.

Para la distribución de los compuestos químicos se consideran los reactores independientemente y se calcula cada reacción química que ocurre en cada reactor. En la hidrólisis enzimática se logra una conversión de 86% mientras en la ácida solamente 40%. La hidrólisis enzimática es un método selectivo, con mayor rendimiento, menor consumo de energía y sin formación de inhibidores. Pero tiene limitaciones como el alto costo de las enzimas y el requerimiento de grandes reactores debido a la lentitud de la reacción, ya que necesita 48 horas como tiempo de residencia mientras que en los reactores de la hidrólisis ácida solamente 84 minutos en total. Además, en la hidrólisis con enzimas puede ocurrir la inhibición de la reacción por los azúcares liberados.

✚ Eliminar las diferencias en composición.

Para eliminar las diferencias en composición entre las diferentes corrientes se introducen las Operaciones de Separación necesarias. Se aplican las heurísticas de Separación (Reglas Empíricas) existentes. Para esto es importante el orden de las operaciones de separación que se incluyen en el diagrama; también deben situarse las temperaturas, flujo, composiciones y presiones de cada corriente siempre que sean posibles.

Los procesos de separación dependen de la fase de la corriente al ser separada y las relativas propiedades físicas de estas especies químicas. Como se puede apreciar en la Figura 2.2, la salida del fermentador está compuesta de mezclas de especies químicas que necesitan separación ya que se encuentran en diferentes composiciones. Para eliminar la diferencia en composición de estos compuestos se insertan 2 columnas en el digrama de flujo. La destilación es posible debido a las diferencias en las volatilidades de los mismos. En las condiciones normales (temperatura y presión ambientales), el etanol ebulle alrededor de 78°C y el agua a 100°C . La absorción con agua a 1 atmósfera y 30°C sirve para eliminar las trazas del dióxido de carbono y secar la corriente de vapor en la salida. La separación se logra através de la columna de destilación, donde se separa el agua y el atanol. La Figura 2.3 muestra el resumen de estas operaciones.

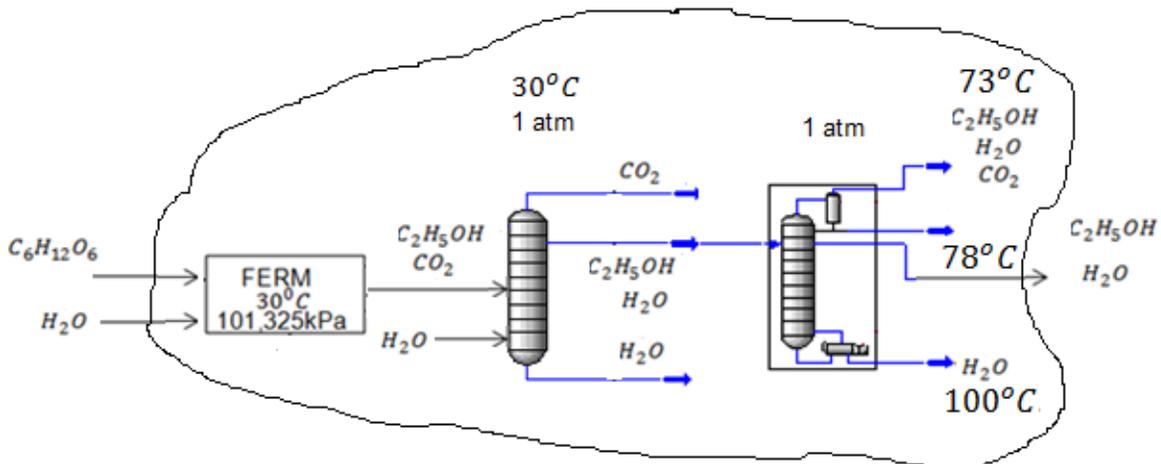


Figura 2.3: Eliminación de las diferencias de composición.

El absorbedor es la primera etapa de destilación donde sale una mezcla de líquidos, principalmente agua y etanol. Es necesario separarlo utilizando una torre de destilación con condensador y rehervidor parciales según la heurística No.10 de Seider *et al*, (1999). De la torre de destilación sale mezcla agua-etanol, con una concentración de 88% de etanol. Se necesita lograr una concentración de etanol mayor que 99,7%, según la heurística No.9 de Seider *et al*, (1999) se puede utilizar destilación mejorada, extracción líquida-líquida, cristalizadores y/o absorbedores. En este caso se utiliza un tamiz molecular.

✚ **Eliminar las diferencias en temperatura, presión y fase.**

Se introducen los bloques de operaciones de cambio de temperatura, presión y fase que sean necesarios para eliminar todas las diferencias. Debe detallarse lo más posible todos los cambios necesarios y calcularse todos los calores y energías evolucionados en cada cambio siempre que sea posible. La Figura 2.4 representa las principales etapas del proceso indicando las diferencias en temperatura, presión y fase.

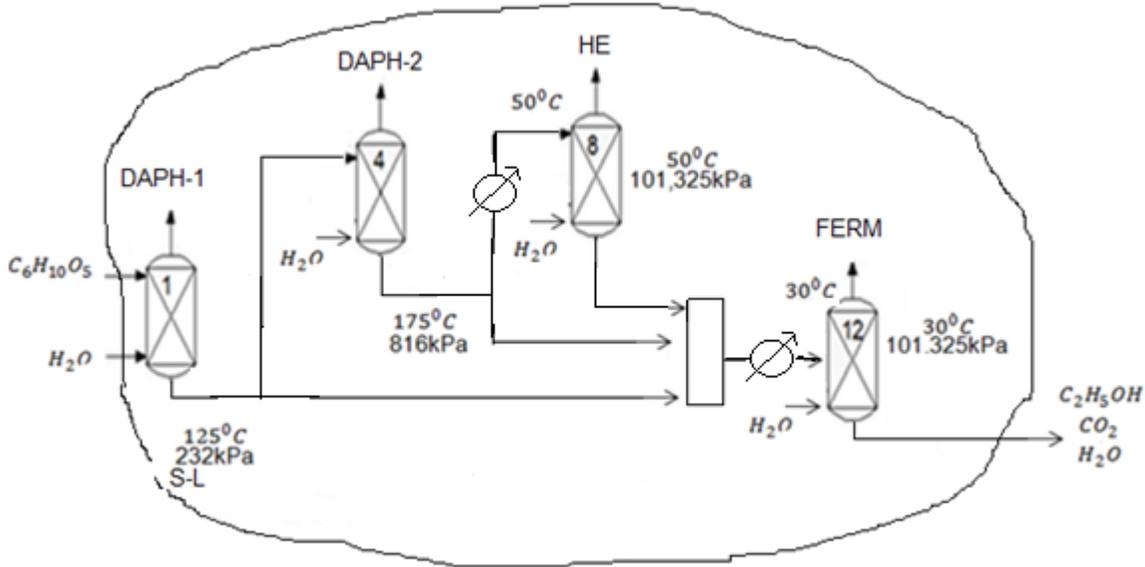


Figura 2.4: Esquema de las etapas de los reactores químicos del proceso.

Las diferencias de temperatura en el proceso son:

- Los hidrolizados que salen del reactor de hidrólisis de almidón están a $125^\circ C$, esta corriente entran al fermentador que trabaja a $30^\circ C$.
- Los hidrolizados que salen del reactor de hidrólisis de celulosa están a $175^\circ C$, esta corriente entran al fermentador que trabaja a $30^\circ C$.
- Los hidrolizados que salen del reactor de hidrólisis enzimática están a $50^\circ C$, esta corriente entran al fermentador que trabaja a $30^\circ C$.
- Los productos del reactor de hidrólisis ácida de celulosa están a $175^\circ C$, esta corriente pasa para el reactor de hidrólisis enzimática que trabaja a $50^\circ C$.

Se eliminan las tres primeras diferencias de temperatura instalando un intercambiador de calor (enfriador) antes del fermentador.

Para eliminar la última diferencia de temperatura se instala un intercambiador de calor (enfriador) antes del reactor de hidrólisis enzimática.

Las diferencias de fase son:

- Los productos del reactor de hidrólisis ácida de almidón son una mezcla sólida-líquida. Los sólidos van hacia el reactor de hidrólisis de celulosa y el líquido va hacia el fermentador.
- Los productos del reactor de hidrólisis de celulosa son una mezcla sólida-líquida. Los sólidos van hacia el reactor de hidrólisis enzimática y el líquido va hacia el fermentador.
- Los productos del reactor de hidrólisis enzimática son una mezcla sólida-líquida. Los sólidos se eliminan del proceso y el líquido va hacia el fermentador.

La Figura 2.5 muestra las operaciones de eliminación de fase.

Donde:

L: fase líquida.

S- L: fase sólido-líquido.

S: fase sólida

F: filtro ó separador.

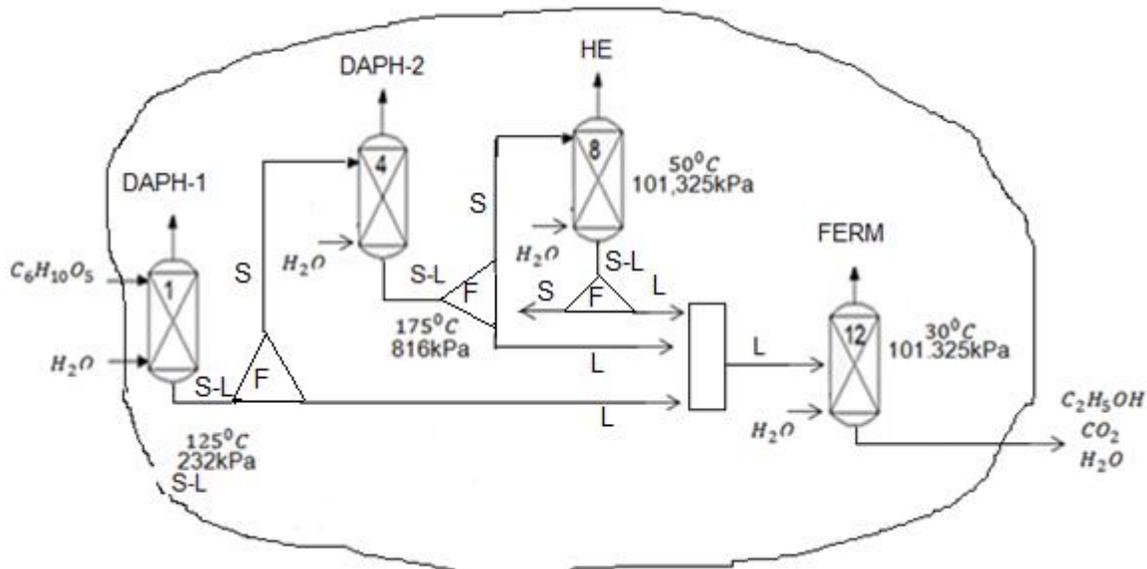


Figura 2.5: Eliminación de las diferencias de fase.

Para eliminar estas diferencias de fase se utilizan coladores parabólicos a la salida de cada reactor. Estos coladores separan los sólidos del líquido.

En este proceso no es necesario eliminar las diferencias de presión, ya que la presión de operación es la de saturación a la temperatura de reacción.

✚ Integración de las tareas.

Se combinan las operaciones unitarias, uniéndolas en bloques de operaciones y se obtiene el diagrama de flujo detallado.

Reactores (DAPH_1 y DAPH_2): Se utilizan reactores no-agitados de conversión para la hidrólisis ácida de almidón y celulosa respectivamente. Se utiliza el enchaquetado para minimizar las pérdidas de calor. Se les acoplan intercambiadores de calor donde el medio de calentamiento es vapor ya que se necesitan altas temperaturas de trabajo de 125°C y 175°C respectivamente. Se logran conversiones de 97% y 40% respectivamente

Reactores (HE y FERM): Ocurre la hidrólisis enzimática y la fermentación. Se logran conversiones de 86% y 46% respectivamente. Se utiliza agua de enfriamiento debido a que no necesita temperaturas elevadas. Estos reactores trabajan a 50°C y 30°C respectivamente. Para ellos se utiliza el enchaquetado para minimizar las pérdidas de calor al ambiente.

Separadores de sólido: Se utilizan para eliminar las diferencias de fases en el proceso.

Absorbedor: Es la primera etapa de destilación, y su objetivo es secar la corriente húmeda que sale del fermentador antes de pasar a la columna de destilación.

Destilación: Para la eliminación de composición. Se utiliza torre de destilación de platos de acero inoxidable con condensador y rehervidor parciales, se separa el etanol del agua.

Intercambiadores de calor: son los enfriadores para eliminar las diferencias de temperaturas en el proceso. Utilizan agua como medio de enfriamiento. Se utilizan los intercambiadores de tubo y coraza donde el agua pasa por las corazas y el fluido para enfriar pasa por los tubos.

Mezclador: Para mezclar los flujos de glucosa que finalmente entran al fermentador ya que tienen diferentes temperaturas y composiciones.

Tamiz molecular: Para separar la mezcla de etanol-agua con el fin de lograr 99,7% concentración de etanol.

2.2. Diseño del caso base.

Para el desarrollo de caso base, se utilizan los simuladores para calcular los balances de masa y energía combinados por el equilibrio de fase, las ecuaciones de transporte y la cinética química. Los simuladores son muy importantes ya que nos pueden ayudar en la creación del proceso. Hay varios simuladores que se pueden utilizar entre ellos: *ASPEN PLUS*; *ASPEN HYSYS*; *CHEMCAD*; *PRO/II* entre otros. En este caso se utiliza el *ASPEN PLUS*.

2.2.1. Pasos para el desarrollo del caso base

Construcción del Diagrama de Flujo de Información (DFI):

La elaboración de un diagrama de flujo de información no es más que un diagrama donde los flujos de masa o energía del proceso son equivalentes a flujos de información (valores numéricos de las variables de las corrientes y parámetros necesarios para definir los módulos), y los equipos del proceso equivalentes a modificaciones de la información que fluye entre ellos. Los datos necesarios para definir una corriente de proceso son: flujo, composición, temperatura y presión; y en los equipos, los parámetros de diseño característicos.

El diagrama de información del proceso de estudio se muestra a continuación en la Figura 2.6.

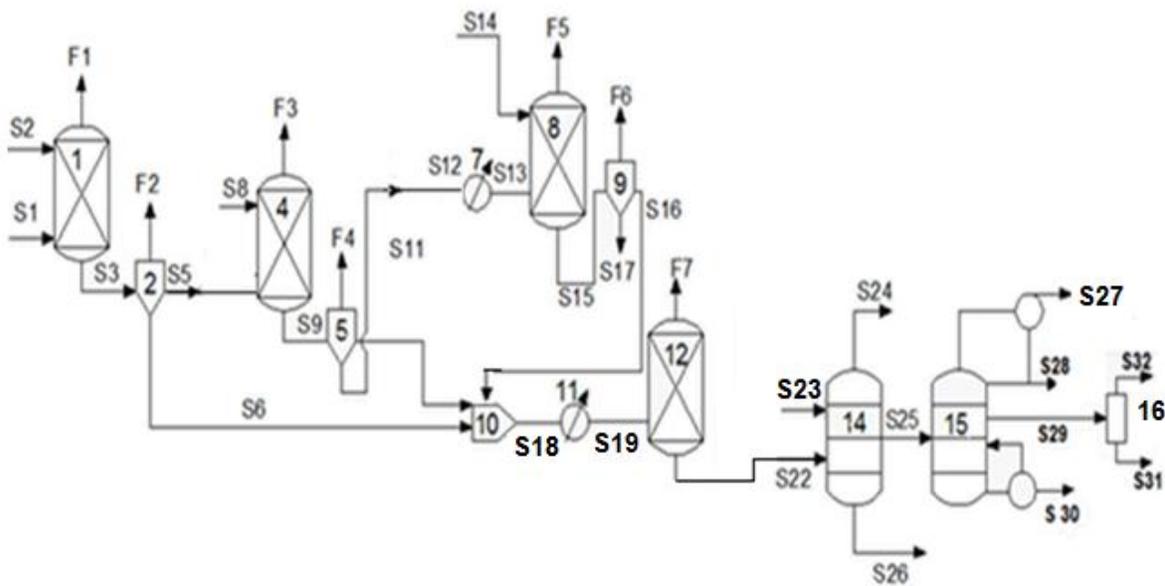


Figura 2.6: El diagrama de flujo de información del proceso de producción de bioetanol

Determinación del Orden de Cálculo de los Módulos.

Para determinar el orden en que deben ser calculados los diferentes módulos del sistema, se debe empezar por la unidad que tenga las corrientes de entradas definidas y que permita el cálculo de los restantes módulos de forma consecutiva. Para este caso se empieza con las corrientes S1 y S2 y se sigue con el resto de los módulos y corrientes.

El orden de cálculo se define de la siguiente manera:

1. Definir la corriente S1.
2. Definir la corriente S2.
3. Calcular el Módulo 1.
4. Calcular el Módulo 2.
5. Calcular el Módulo 4.
6. Calcular el Módulo 5
7. Calcular el Módulo 7.
8. Calcular el Módulo 8.
9. Calcular el Módulo 9.
10. Calcular el Módulo 10.
11. Calcular el Módulo 11.
12. Calcular el Módulo 12.
13. Definir la corriente S23.
14. Calcular el Módulo 14.
15. Calcular el Módulo 15.
16. Calcular el Módulo 16.

Definir los módulos a utilizar y la información requerida para el cálculo.

Para la simulación, el proceso se puede representar como una colección de módulos en los que las ecuaciones (y otra información) que representan cada subsistema o equipo, se reúnen y codifican de modo que el módulo pueda usarse aislado del resto del diagrama de flujo y por tanto pueda pasarse de un diagrama de flujo a otro o usarse más de una vez en un mismo diagrama. Un módulo es un modelo de un elemento individual del diagrama de flujo (por ejemplo: una bomba) se puede codificar, analizar, depurar e interpretar por sí solo. Cada módulo contiene parámetros de diseño, relaciones de balance de materia y de energía, las velocidades de flujo de los componentes y las temperaturas, presiones y condiciones de fase de cada corriente que entra en el equipo físico representado por el módulo o que sale de él. Desde luego, las interconexiones establecidas para los módulos deben ser tales que sea posible transferir de un módulo a otro la información respecto a las corrientes, composiciones, velocidades de flujo, coeficientes, etc.

En este caso, el proceso está compuesto por varios módulos los cuales son:

- **CONVERSION REACTOR** (Reactor).
- **SIMPLE SOLID SEPARATOR** (Coladores parabólicos).
- **PUMP** (Bomba).
- **VALVE** (Válvula).

- **COOLER** (Enfriador).
- **MIXER** (Mezclador).
- **ABSORBER** (Absorbedor).
- **DESTILATION COLUMN** (Columna de Destilación).
- **COMPONENT SPLIT** (Tamiz molecular).

2.2.2: Simulación del Caso de Estudio.

Para desarrollar el Diagrama de Flujo de Información deben seguirse los pasos que se indican a continuación:

1. Definir la termodinámica.

Para implementar un Caso de Estudio con un simulador de procesos es necesario, ante todo, realizar la selección del modelo termodinámico por el cual serán calculadas las propiedades físicas de cada corriente. Para este trabajo se utiliza el sistema **(sólido y agua – vapor)** por lo que es necesario definir la termodinámica a utilizar en cada uno. La definición de la termodinámica se realiza según el árbol de decisión de Carlson que se resume en el **anexo 2**.

Se selecciona la Ecuación de Estado de **Extended NRTL** que es apropiado para los bioprocesos **(Galbe, 1994; Magnusson, 2007)**. El diagrama de flujo del proceso extraído del simulador se muestra en el **anexo 3**.

2. Definir la corriente S1

Es la corriente que entra al reactor de hidrólisis de almidón. El flujo másico es 25000 kg/h. Esta corriente consiste en celulosa, con la mayor composición, hemicelulosas, lignina, cenizas y el agua. Antes de esto se definen los componentes hipotéticos en el simulador y se estiman sus coeficientes binarios. Posteriormente se agregan todos los componentes del proceso y todas las reacciones químicas que ocurren. Los componentes con asteriscos (*) son los hipotéticos. La Tabla 2.9 muestra las propiedades físicas de los componentes hipotéticos. La Tabla 2.10 (extraída del simulador) muestra las composiciones de las corrientes S1 y S2. Los **anexos 5 y 6** muestran las características de cada corriente del proceso.

Tabla 2.9: Propiedades físicas de los componentes hipotéticos.

Name	NBP [C]	MW	Liq Density [kg/m3]	Tc [C]	Pc [kPa]	Vc [m3/kgmole]	Acentricity
CELULOSA*	<empty>	162,14	1440,00	<empty>	<empty>	<empty>	<empty>
HEMICELULOSAS*	<empty>	132,00	1209,00	<empty>	<empty>	<empty>	<empty>
LIGNINA*	<empty>	150,20	1400,00	<empty>	<empty>	<empty>	<empty>
CENIZAS*	<empty>	122,06	2750,00	<empty>	<empty>	<empty>	<empty>
XILOSA*	361,81	150,13	1530,00	599,85	6577,70	0,3371	1,0936

Tabla 2.10: Las composiciones de las corrientes de entrada al reactor de hidrólisis ácida de almidón.

11	Name	S1	S2
12	Comp Mole Frac (CELULOSA*)	0.2760 *	0.0000 *
13	Comp Mole Frac (HEMICELULOSAS*)	0.0746 *	0.0000 *
14	Comp Mole Frac (LIGNINA*)	0.0775 *	0.0000 *
15	Comp Mole Frac (H2O)	0.4472 *	1.0000 *
16	Comp Mole Frac (CENIZAS*)	0.1247 *	0.0000 *
17	Comp Mole Frac (Dextrose)	0.0000 *	0.0000 *
18	Comp Mole Frac (XILOSA*)	0.0000 *	0.0000 *
19	Comp Mole Frac (Ethanol)	0.0000 *	0.0000 *
20	Comp Mole Frac (CO2)	0.0000 *	0.0000 *

3. Definir la corriente S2

Es la corriente del agua pura que entra al reactor de hidrólisis ácida de almidón, con un flujo másico de 25000 kg/h.

4. Calcular módulo 1.

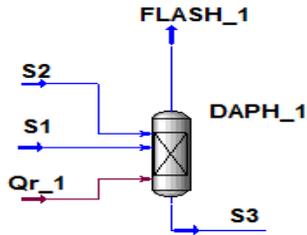


Figura 2.7: Esquema del reactor donde ocurre la hidrólisis de almidón

El **Módulo 1** (Figura 2.7), representa el reactor de hidrólisis de almidón (**CONVERSION REACTOR**). La corriente Qr_1 es la cantidad de energía suministrada al reactor. Se convierte la celulosa a glucosa y la hemicelulosa a xilosa. Esto ocurre a de 125°C.

5. Calcular el Módulo 2

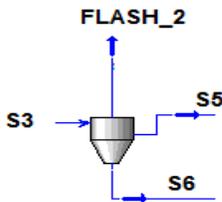


Figura 2.8: Esquema de un separador simple de sólidos.

El **Módulo 2** (Figura 2.8), representa el colador parabólico (**SIMPLE SOLID SEPARATOR**) donde se separan los sólidos (que entran por la corriente $S3$) que van hacia en reactor 2. La mayor parte del hidrolizado sale por la corriente $S5$ y los sólidos salen por la corriente $S6$. De los sólidos que entra 100% pasa por el fondo y de los líquido solamente 10% que pasa por el fondo.

6. Calcular el Módulo 3

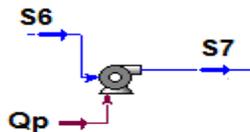


Figura 2.9: Esquema de la bomba.

El **Módulo 2** (Figura 2.9), representa la bomba (**PUMP**) que es necesaria para aumentar la presión de la corriente **S6** de 232 kPa a 816 kPa, porque esta es la presión del trabajo del reactor de hidrólisis ácida de celulosa. La corriente **Qp** es la potencia consumida por la bomba.

7. Calcular el Módulo 4

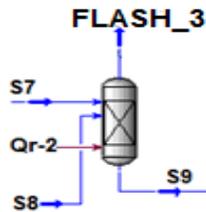


Figura 2.10: Esquema del reactor donde ocurre la hidrólisis de celulosa

El **módulo 4** (Figura 2.10) representa el reactor de la segunda etapa de hidrólisis (**CONVERSION REACTOR**) donde ocurre la hidrólisis ácida de la celulosa. La corriente **Qr_2** representa la energía que se suministra para la reacción. Aquí se convierte el 40% de celulosa que entra a glucosa y el 96% de hemicelulosas que entra a xilosa. La temperatura de trabajo es 175°C.

8. Calcular el Módulo 5

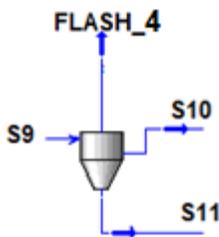


Figura 2.11: Esquema del separador simple de sólidos.

El **módulo 5** (Figura 2.11), representa el colador parabólico (**SIMPLE SOLID SEPARATOR**) donde se separan los sólidos que vienen en la corriente **S9**. La mayor parte del hidrolizado sale por la corriente **S10** y los sólidos por la corriente **S11**. Solamente el 10% de agua pasa por el fondo y el resto es sólido.

9. Calcular el Módulo 6



Figura 2.12: Esquema de la válvula.

El **módulo 5** (Figura 2.12), representa una válvula reductora (**VALVE**) de presión. Su función es bajar la presión de la corriente **S11** a la presión atmosférica porque esta es la presión de trabajo del reactor de hidrólisis enzimática.

10. Calcular el Módulo 7

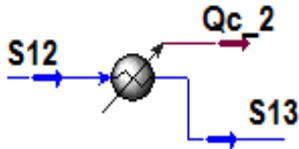


Figura 2.13: Esquema de intercambiador de calor

El **módulo 5** (Figura 2.13), representa un enfriador (**COOLER**) que baja la temperatura de la corriente **S12** a una presión constante desde 152°C a 30°C. La corriente **Qc_2** representa la energía cedida. A esta temperatura trabaja el reactor.

11. Calcular el Módulo 8

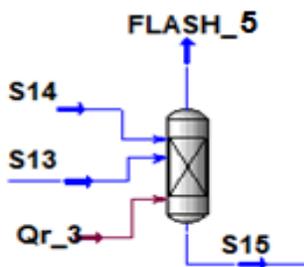


Figura 2.14: Esquema de un reactor de hidrólisis enzimática.

El **módulo 8** (Figura 2.14), representa el reactor (**CONVERSION REACTOR**) donde ocurre la hidrólisis enzimática de la celulosa. La corriente **QR_3** representa la energía que

se suministra para la reacción. Aquí ocurre la conversión 86% de celulosa que entra a glucosa. La temperatura de trabajo es 50°C.

12. Calcular el Módulo 9

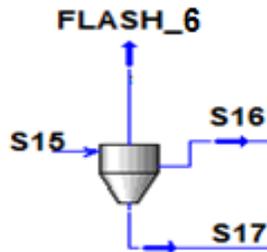


Figura 2.15: Esquema del separador simple de sólidos.

El **Módulo 9** (Figura 2.15) representa el colador parabólico (SIMPLE SOLID SEPARATOR) donde se separan los sólidos que entran en la corriente **S15**. La mayor parte del hidrolizado sale por la corriente **S16** y los sólidos salen por la corriente **S17** (compuesto mayormente por la lignina y ceniza). Solamente el 5% de agua pasa por el fondo y el resto es sólido. Se utilizan los coladores parabólicos para las relaciones sólido-líquido de 1:10, según Hugot, (1987).

13. Calcular el Módulo 10

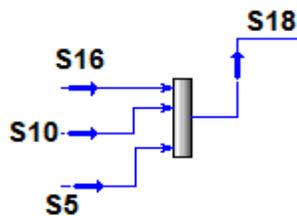


Figura 2.16: Esquema de un mezclador de las corrientes.

El **Módulo 10** (Figura 2.16), representa un mezclador (**MIXER**) de las corrientes), donde se mezclan las corrientes **S5** (compuesto mayormente por el agua que se separó en el módulo 2), **S10** (compuesto mayormente por el hidrolizado que se separó en el módulo 5) y **S16**. (Corriente compuesta mayormente por el hidrolizado que se separó en el módulo 9). La salida está compuesta por el hidrolizado de la dextrosa y la xilosa.

14. Calcular el Módulo 11

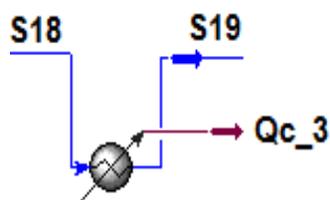


Figura 2.17: Esquema de un intercambiador de calor.

El **módulo 11** (Figura 2.17), representa un enfriador (**COOLER**) que baja la temperatura de la corriente **S18** a una presión constante desde 101°C hasta 30°C . A esta temperatura trabaja el fermentador. La corriente **Qc_3** representa la energía cedida.

15. Calcular el Módulo 12

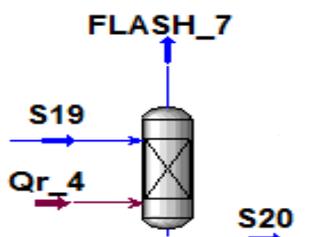


Figura 2.18: Esquema de un fermentador.

El **módulo 12** (Figura 2.18), representa el reactor (**CONVERSION REACTOR**) donde ocurre una reacción de fermentación de la glucosa a etanol. Se convierte el 46% de glucosa que entra al etanol. La corriente **Qr_4** representa la energía que se suministra para la reacción. Esto ocurre a 30°C .

16. Definir la corriente S23.

Por la corriente **S23** se suministra vapor directo a la columna de absorción.

17. Calcular el Módulo 14

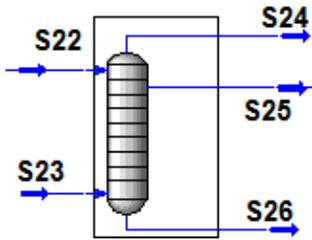


Figura 2.19: Esquema de un absorbedor

El **módulo 14** (Figura 2.19), representa una columna de absorción (**ABSORBER**). Se utiliza una columna de 17 platos. Se le agrega vapor puro que entra por la corriente **S23**. Como corriente principal le entra **S22** y salen **S24**, **S25** y **S26**. De aquí se logra etanol de 49% de concentración.

18. Calcular el Módulo 15

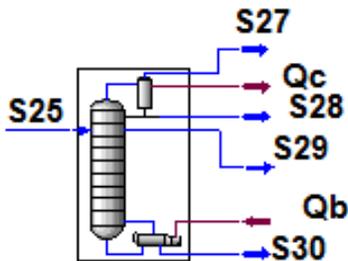


Figura 2.20: Esquema de una columna de destilación.

El **módulo 15** (Figura 2.20), representa una columna de destilación (**DESTILATION COLUMN**) donde entra la corriente **S25** rica en etanol. Está compuesto por un condensador parcial y un rehervidor parcial. Del condensador parcial sale el dióxido de carbono a 99,8%, y del rehervidor sale agua a 100%. De esta columna sale etanol de 88% de concentración por la corriente **S29**. La relación de destilado es de 2 kmol/h.

19. Calcular el Módulo 16

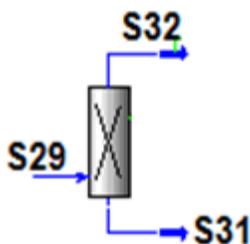


Figura 2.21. Esquema del divisor de componentes

El **módulo 16** (Figura 2.21), representa el tamiz molecular (**COMPONENT SPLIT**) que lleva la concentración del etanol hasta 99,7%.

2.2.3: Descripción de los pasos obtenidos.

El Pretratamiento.

Antes del pretratamiento es necesario acondicionar la materia prima (cáscara de arroz), lo que incluye la separación de los materiales no deseados. La celulosa en las fibras vegetales presenta un alto grado de cristalinidad y está protegida por las hemicelulosas y la lignina, lo que dificulta el acceso de las enzimas. Para activar la celulosa se requiere que los materiales lignocelulósicos sean pretratados antes de la hidrólisis enzimática. El pretratamiento libera las hemicelulosas, reduce la cristalinidad de la celulosa y aumenta la porosidad del material, lo que facilita el acceso de las enzimas a las fibras (Galbe y Zacchi, 2002; Sun y Cheng, 2002). Si la hidrólisis es catalizada con un ácido es necesario destoxificar el hidrolizado antes de la fermentación, mientras que si es catalizada por enzimas es recomendable aplicar la técnica de Sacarificación Simultánea y Fermentación (SSF) para evitar la inhibición por producto final. La celulosa en las fibras presenta un alto grado de cristalinidad y está protegida por las hemicelulosas y la lignina, lo que dificulta el acceso de las enzimas. Se utiliza el método de pretratamiento con ácido diluido ya que se logra alto rendimiento de glucosa, se trabaja a temperatura ambiental y evita la formación de inhibidores. El tratamiento con ácido en condiciones más severas conduce a la formación de productos de degradación como furfural e hidroximetilfurfural, que pueden inhibir fermentaciones posteriores (Hsu, 1996), necesitando además neutralización (otro de los inconvenientes añadidos a este proceso).

Hidrólisis ácida.

Una vez que la masa ya está preparada, se puede someter al proceso de hidrólisis ácida. La hidrólisis con ácido sulfúrico diluido ha sido exitosamente desarrollada y se ha alcanzado mejoras significativas en los procesos de hidrólisis posterior de la celulosa. Esta masa se pasa a un reactor donde se mezcla con agua y se calienta con vapor hasta una temperatura de 125°C logrando una presión de saturación de 232kPa. A esta temperatura ocurre la reacción química donde se convierte el 97% del almidón a glucosa y el 66% de la hemicelulosa a xilosa. Se utiliza el ácido sulfúrico diluido como catalizador. El tiempo de residencia en este reactor es de 74 minutos. Posteriormente, se separa el hidrolizado por filtración y se manda al tanque de mezclado. La fracción sólida se manda al segundo reactor de hidrólisis ácida. En este reactor ocurre la conversión de la celulosa y hemicelulosa que no se convirtió en el primer reactor. Se logra una conversión de 40% de la celulosa y 96% de las hemicelulosas. Aquí también se utiliza el ácido sulfúrico diluido como el catalizador. Esta ocurre a 175°C y 816kPa de presión de saturación. El tiempo de residencia es de 10 minutos. El resto de la celulosa que no reacciona se manda al reactor de hidrólisis enzimática (López *et al.*, 2010).

Hidrólisis enzimática.

La hidrólisis enzimática ha demostrado mejores resultados en la etapa de fermentación debido a que no se forman componentes inhibidores, aunque el proceso resulta más lento. El tiempo de reacción es 48 horas en el reactor. Se convierte el 86% de la celulosa que entra. Esto ocurre a 50°C y a presión atmosférica. La hidrólisis enzimática es un método selectivo, con mayor rendimiento, menor consumo de energía y sin formación de inhibidores. Sus principales limitaciones son el alto costo de las enzimas, el requerimiento de grandes reactores debido a la lentitud de la reacción y la inhibición de la reacción por los azúcares liberados.

La fermentación.

Los hidrolizados provenientes de la hidrólisis ácida y enzimática se mezclan en el tanque de mezclado y se mandan al fermentador. La reacción ocurre a 30°C y a la presión ambiental. El tiempo de residencia es de 48 horas. Se convierte el 90% de glucosa a etanol y se libera el dióxido de carbono. La *Saccharomyces cerevisiae* ha demostrado su elevada resistencia a la presencia de inhibidores en los hidrolizados lignocelulósicos.

Separación de sólidos

La solución de azúcares es separada del material sólido (fundamentalmente lignina) por filtración. La lignina (30% materia seca) puede ser quemada directamente en un generador de vapor o tratada para su posterior utilización.

Destilación y deshidratación del etanol

La concentración de etanol en la corriente de salida del fermentador suele ser baja (2 – 5%) por lo que es necesaria la etapa de destilación para lograr una concentración de etanol entre 95 – 99%. Para la deshidratación de etanol se ha utilizado en los últimos tiempos una tecnología moderna denominada *tamices moleculares*. Este proceso utiliza la absorción y desorción natural del agua en tamices moleculares especiales, garantizando bajos costos de operación y consumo de energía. Mediante este proceso se puede obtener etanol combustible con un contenido de agua menor que 0,01% (v/v).

Una de las principales ventajas es que es solamente un fenómeno físico que no requiere de la adición de ningún reactivo químico. Además, requiere mucha menor inversión que la destilación extractiva o azeotrópica.

Análisis.

Se utiliza el simulador, *ASPEN-HYSYS* para apoyar en el proceso de síntesis. Los productos principales del proceso son el etanol y el dióxido de carbono. Estos se obtienen en el fermentador donde al final se separa el dióxido de carbono del etanol producido. El gas pasa por el tope y el líquido pasa por el fondo y va hacia las columnas. El etanol producido es de 88% de concentración pero se requiere más del 99,7%. Para esto pasa por las columnas de destilación para eliminar el agua y llevar su concentración a la requerida. Al proceso entra 25000 kg/h de la cáscara de arroz, con esto se logra un flujo de etanol de 4422,54 kg/h. Es decir, que se logran 240 Litros de etanol por tonelada de la cáscara de arroz. Este valor está dentro de los rangos reportado para la cáscara de arroz, mayores que 150 Litro de etanol por tonelada de la cáscara de arroz, (Saha, 2005). Es de gran importancia que se cumpla con los valores de la calidad del producto. Se necesita que el etanol tenga una concentración de mayor que 99,7%, con el simulador se logra una concentración de 99,71%. Esta concentración limita la oxidación en las partes interiores de los motores que utilizan este producto.

2.2.4: Conclusiones parciales del capítulo II.

- ✓ A través de las metodologías de síntesis de Seider, (1999) se logra hacer la síntesis preliminar del proceso de producción de bioetanol llegando a los resultados que se utiliza la simulación del mismo.
- ✓ El simulador *ASPEN-HYSYS*, logra simular el proceso, arribando al producto con la calidad requerida y además las operaciones unitarias y las utilidades de la planta. Resultados que son muy importantes en la evaluación económica de la planta.

Capítulo III: DIMENSIONAMIENTO DE LOS EQUIPOS Y ANÁLISIS ECONÓMICO DEL PROCESO.

3.1. Introducción al dimensionamiento de los equipos del proceso.

El diseño preliminar se hace con el objetivo de obtener los parámetros que permitan estimar los costos de la planta. Se seleccionaron los materiales de cada equipo, sabiendo que las sustancias que se manejan en el proceso no son hidrocarburos corrosivos, sólo el ácido sulfúrico que es un componente que puede ocasionar corrosión especialmente en los aceros, por lo que la selección del material se realiza atendiendo a la resistencia a la corrosión ácida. Según la tabla (ver **anexo. 4**) de Turton, (1997), reproducida de Ulrich señala que los aceros inoxidable son excelentes y no tienen limitaciones ante el ácido sulfúrico en solución para el rango de temperaturas que se maneja en el proceso. Por lo tanto, se decide seleccionar para todos los equipos de la planta, acero inoxidable.

3.2. Diseño de los reactores.

Existen 4 reacciones importantes en el proceso. La Tabla 3.1, muestra cada reactor con el tiempo de residencia en cada uno.

Tabla 3.1: Reactores y tiempo espacial.

Reactor	Hidrólisis ácida de almidón	Hidrólisis ácida de celulosa	Hidrólisis Enzimática de celulosa	Fermentación
Tiempo de reacción	74 min (1,233 h)	10 min (0,667 h)	48(h)	48(h)

$$V = t \bullet F \quad (3.1)$$

Donde:

t es el tiempo de reacción en (h)

F es el flujo volumétrico (m^3)

Considerando que el volumen es el 75% del volumen real del reactor por criterio de Turton (1997), se puede calcular el volumen de los reactores de la siguiente manera:

$$\text{Vol real} = \text{Vol cal} / 0,75. \quad (3.2)$$

Donde:

Vol cal - es volumen calculado.

Vol real -es volumen real.

Las Tablas 3.2; 3.3; 3.4; 3.5 muestran los resultados de las dimensiones de los 4 reactores del proceso.

Tabla 3.2: Reactor DAPH_1 (Hidrólisis ácida de almidón).

Reactor DAPH_1					
Tiempo de residencia (h)	1,23	<i>Del simulador</i>			
Flujo volumétrico de líquido (m^3/h)	45				
Volumen del reactor (m^3)	55,5				
Volumen real del reactor (m^3)	74				
Diámetro (m)	3,155	<i>L/D =3 Tabla 9.6 heurísticas de Tourton, (1997).</i>			
Altura (m)	9,465156				
U:Coeficiente de transferencia de calor líquido - gas ($W/m^2 \text{ } ^\circ C$)	1200	<i>heurísticas de Tourton,(1997) tabla 9.11</i>			
Calor transferido (kW)	3215	<i>Del simulador</i>			
Vapor					
Temperaturas de entrada y salida:	tc1	140	tc2	140	$^\circ C$
Temperaturas del vapor	tf2	125	tf1	30	$^\circ C$
	$\Delta t1$	15	$\Delta t2$	110	$^\circ C$
LMTD ($^\circ C$)	47,680				
Área (m^2)	56,190				
Cp del vapor ($kJ/kg \text{ } ^\circ C$)	4,18				
Flujo de vapor (kg/h)	29146,31				

Tabla 3.3. Reactor DAPH_2 (Hidrólisis ácida de Celulosa).

Reactor DAPH_2					
Tiempo de residencia (h)	0,166	<i>Dato experimental</i>			
Flujo volumétrico de líquido ((m^3/h))	35	<i>Del simulador</i>			
Volumen del reactor (m^3)	5,833				
Volumen real del reactor (m^3)	7,777				
Diámetro (m)	1,488	<i>L/D =3 Tabla 9.6 heurísticas de Tourton,(1997)</i>			
Altura (m)	4,466				
U- Coeficiente de transferencia de calor líquido - gas ($W/(m^2 \text{ } ^\circ C)$)	1200	<i>heurísticas Tourton,(1997) tabla 9.11</i>			
Calor transferido (kW)	12476,561	<i>Del simulador</i>			
Vapor					
Temperaturas de entrada y salida:	tc1	190	tc2	190	$^\circ C$
Temperaturas del vapor	tf2	175	tf1	125	$^\circ C$
	$\Delta t1$	15	$\Delta t2$	65	$^\circ C$
LMTD($^\circ C$)	34,098				
Área (m^2)	304,914				
Cp del vapor (kJ/kg $^\circ C$)	4,18				
Flujo de vapor (kg/h)	214907,281				

Tabla 3.4: Reactor HE (Hidrólisis enzimática de Celulosa)

Reactor HE					
Tiempo de Residencia (h)	48	<i>Dato experimental</i>			
Flujo volumétrico de líquido, (m^3/h)	4	<i>Del simulador</i>			
Volumen del reactor (m^3)	192				
Volumen real del reactor (m^3)	256				
Diámetro (m)	4,771	<i>L/D =3 Tabla 9.6 heurísticas de Tourton,(1997)</i>			
Altura (m)	14,315				
U: Coeficiente de transferencia de calor líquido - gas ($W/(m^2 \text{ } ^\circ C)$)	<i>600 heurísticas Tourton,(1997) tabla 9.11</i>				
Calor transferido (kW)	258	<i>Del simulador</i>			
Calor transferido (W)	258000				
Agua					
Temperaturas de entrada y salida:	tc1	75	tc2	55	$^\circ C$
Temperaturas del agua	tf2	55	tf1	45	$^\circ C$
	$\Delta t1$	20	$\Delta t2$	10	$^\circ C$
LMTD ($^\circ C$)	14,426				
Área (m^2)	29,805				
Cp del agua(kJ/kg $^\circ C$)	4,18				
Flujo del agua (kg/h)	22220,1				

Tabla 3.5.Reactor FERM (Fermentación de glucosa).

Tiempo de residencia (h)	48	<i>Dato experimental</i>			
Flujo volumétrico de líquido (m^3/h)	6	<i>Del simulador</i>			
Volumen del reactor (m^3)	288				
Volumen real del reactor (m^3)	384				
Diámetro (m)	5,462268	<i>L/D =3 Tabla 9.6 heurísticas de Tourton,(1997)</i>			
Altura (m)	16,3868				
U: Coeficiente de transferencia de calor líquido - gas ($W/(m^2 \text{ } ^\circ\text{C})$)	<i>600 heurísticas Tourton, (1997) tabla 9.11</i>				
Calor transferido (kW)	1262,222	<i>Del simulador</i>			
Agua					
Temperaturas de entrada y salida:	tc1	55	tc2	35	$^\circ\text{C}$
Temperaturas del agua	tf2	35	tf1	25	$^\circ\text{C}$
	$\Delta t1$	20	$\Delta t2$	10	$^\circ\text{C}$
LMTD ($^\circ\text{C}$)	14,426				
Área (m^2)	145,817				
Cp del agua ($\text{kJ/kg } ^\circ\text{C}$)	4,18				
Flujo del agua(kg/h)	108708,1				

Análisis.

El proceso consta de reacciones que ocurren en varios reactores no-agitados donde se logra la mezcla perfecta por el efecto de las corrientes convectivas del fluido debido a las temperaturas dentro de ellos. Los 2 primeros reactores son de hidrólisis ácida de almidón y celulosa con temperaturas de trabajo de 125°C y 175°C respectivamente. Se utiliza flujo de vapor de $29146,3\text{kg/h}$ y $214907,28\text{kg/h}$ respectivamente para mantener estas temperaturas.

Al primer reactor le entra un flujo de $45m^3/h$ de la materia prima, a $30\text{ }^\circ\text{C}$. Se calcula su diámetro que es $3,15m$ y por criterio de Tourton $L/D = 3$ (Tabla 9.6 heurística de Tourton, (1997) se calcula la altura, obteniendo como resultado $9,46m$. Posteriormente se calcula el volumen, obteniendo como resultado $55,5m^3$. Al segundo reactor le entra un flujo $35m^3/h$, su diámetro es de $1,48m$ y tiene altura de $4,46m$ con un volumen de $5,84m^3$. Para mantener las temperaturas de los reactores 3 y 4 se utiliza flujo de agua caliente ya que trabajan a bajas temperaturas de 50°C y 30°C respectivamente. Para la hidrólisis enzimática se necesitan 6 reactores en paralelo con iguales dimensiones. Para cada uno el diámetro es de $4,77m$ y altura de $14,31m$. En la fermentación se necesitan 9 reactores en paralelo de igual diámetro ($5,46m$) y altura de $16,38m$. En los procesos de hidrólisis enzimática y fermentación se manejan flujos volumétricos grandes y además se necesitan mayores tiempos de residencia.

3.3. Diseño de los Enfriadores.

✓ Enfriador E-101

En el enfriador E-101 la corriente S12 se enfría desde una temperatura de 152°C hasta 50°C .

Cálculo del área del intercambiador de calor E1:

$$Q (E101) = U \cdot A \cdot \Delta t_{ml} \quad (3.3)$$

$$\Delta t_{ml} = (\Delta t_{mayor} - \Delta t_{menor}) / \ln (\Delta t_{mayor} / \Delta t_{menor}) \quad (3.4)$$

Donde:

Δt_{ml} es la diferencia de la temperatura media logarítmica.

A: área del intercambio de calor

Q (E101): Calor intercambiado en el enfriador E101

U: coeficiente global de transferencia de calor ($850\text{ W}/m^2\text{ }^\circ\text{C}$), según la heurística de Turton, (1997) tabla 9.11, para condensadores.

Cálculo del consumo de agua de enfriamiento:

Para esto, se considera que el intercambiador de calor es a contracorriente y se calcula el consumo de agua de enfriamiento por la siguiente expresión.

$$Q = W \cdot C_{pw} \cdot (T_2 - T_1) \tag{3.5}$$

Donde:

C_{pw}: calor específico del agua.

W: flujo de agua de enfriamiento

T₁ y T₂: temperatura del agua a la entrada y salida del intercambiador.

Tabla 3.6. Enfriador E101

Enfriador E101					
U: Coeficiente de transferencia de calor para condensadores (W/m ² °C)	850 heurísticas Tourton, (1997) tabla 9.11				
Calor transferido (kW)	2021	<i>Del simulador</i>			
Temperaturas de entrada y salida:	tc1.	152	tc2	50	°C
Temperaturas del agua de enfriamiento	tf2	45	tf1	25	°C
	Δt1	107	Δt2	25	°C
LMTD (°C)	56,397				
Área (m ²)	42,158				
C _{pw} (kJ/kg °C)	4,18				
W (kg/h)	87028,71				

✓ **Enfriador E-102**

En el enfriador E-102 la corriente S18 se enfría desde una temperatura de 101 °C hasta 30°C.

Cálculo del área del intercambiador de calor E1:

$$Q (E102) = U \cdot A \cdot \Delta t_{ml}$$

$$\Delta t_{ml} = (\Delta t_{mayor} - \Delta t_{menor}) / \ln (\Delta t_{mayor} / \Delta t_{menor})$$

Donde:

Δt_{ml} es la diferencia de la temperatura media logarítmica.

A: área del intercambio de calor

Q (E102): Calor intercambiado en el enfriador E102

U: coeficiente global de transferencia de calor ($850 \text{ W/m}^2 \text{ }^\circ\text{C}$), según la heurística de Tourton (1997) tabla 9.11, para condensadores.

Cálculo del consumo del agua de enfriamiento:

Para esto, se considera que el intercambiador de calor es a contracorriente y se calcula el consumo de agua de enfriamiento por la siguiente expresión

$$Q = W \cdot C_{pw} \cdot (T_2 - T_1)$$

Donde:

C_{pw}: calor específico del agua.

W: flujo del agua de enfriamiento

T1 y T2: temperatura del agua a la entrada y salida del intercambiador.

Tabla 3.7. Enfriador E102

Enfriador E102					
U: Coeficiente de transferencia de calor para condensadores ($W/m^2 \text{ } ^\circ\text{C}$)	850 heurísticas de Tourton,(1997) tabla 9.11				
Calor transferido (kW)	4657	<i>Del simulador</i>			
Temperaturas de entrada y salida:	tc1	101	tc2	30	$^\circ\text{C}$
Temperaturas del agua de enfriamiento	tf2	45	tf1	25	$^\circ\text{C}$
	$\Delta t1$	56	$\Delta t2$	5	$^\circ\text{C}$
LMTD ($^\circ\text{C}$)	21,110				
Área (m^2)	259,536				
Cpw (kJ/kg $^\circ\text{C}$)	4,18				
W (kg/h)	200540,669				

Análisis.

Los intercambiadores de calor son de tubo y coraza, donde el líquido a enfriar pasa por los tubos y el agua de enfriamiento pasa por la coraza. Los tubos se fabrican de acero inoxidable debido a que se maneja un fluido que contiene ácido sulfúrico diluido que es corrosivo. Las corazas se fabrican de acero al carbono.

3.4. Diseño de las Columnas.

Las columnas se diseñan a través del *software ASPEN HYSYS* utilizando la opción de utilidad *tray sizing*.

La Tabla 3.8 muestra los resultados de las dimensiones. Los platos son de válvula ya que son importantes para evitar los efectos de inundación y arrastre por vapor.

Tabla 3.8. Las dimensiones de las columnas.

	Columna 1	Columna 2 (sección 1)	Columna 2 (sección 2)
Diámetro (m)	1,37	2,28	1,2
Altura (m)	10,4	13,4	4,3
Presión (barg)	50	50	50

Análisis.

Las columnas de destilación se fabrican de acero inoxidable. Son de platos y de tipo válvula. Los platos de válvula son ideales ya que estos mejoran la transferencia de masa y limitan fenómenos operacionales como la inundación o arrastre por vapor, que pueden provocar incidentes en la unidad.

3.5. Factibilidad económica del proceso.

Se estima la inversión a través del método de costo de módulo simple, el cual se basa en calcular el costo del módulo simple del equipamiento (*Bare module cost*) mediante la ecuación:

$$C_{BM} = C_p \bullet F_{BM} \quad (3.6)$$

Donde:

C_{BM} : Módulo simple del equipamiento: Costos directos e indirectos para cada unidad.

F_{BM}: Factor de costo del módulo simple. Considera los costos directos e indirectos más los materiales de construcción y las presiones de operación.

C_p: Costo de adquisición del equipo para las condiciones básicas: Hecho del material más común, generalmente acero al carbono y presión de operación cercana a la atmosférica.

Los costos directos considerados son:

- Costo de adquisición del equipo en el lugar del fabricante.
- Materiales requeridos para la instalación: incluye tuberías, aislantes, protección al fuego, cimientos y soportes, instrumentación y electricidad y pintura, asociada con el equipo.
- Mano de obra para instalar el equipo y materiales.

Los costos indirectos considerados son:

- Transporte, seguros e impuestos. Incluye todos los costos de transportación de equipos y materiales hasta la planta, los seguros e impuestos aplicables.
- Sobrecargas de construcción: Incluye los beneficios tales como vacaciones, enfermedad, seguridad social, seguro de desempleo y los salarios y sobrecargas del personal supervisor.
- Gastos del contratista de ingeniería: Incluye los salarios y sobrecargas para el personal de ingeniería, dibujo y proyectos.

F_{BM} se obtiene por:

F_M = Factor de materiales que considera el material de construcción.

F_P = Factor de presión que considera las altas presiones de operación.

Costo del terreno ($C_{GR.}$)

Se aplica cuando se comienza la construcción en un lugar sin desarrollar, es decir en un terreno.

Incluye los costos de facilidades auxiliares:

- Desarrollo del lugar: Costo del terreno, excavaciones, instalaciones eléctricas, agua, drenaje, vías internas, aceras y parqueos.
- Construcciones auxiliares: Oficinas de administración, taller de mantenimiento, salas de control, cafeterías, taquillas, consultorio médico, etc.
- Exteriores y utilidades: Almacenes de materias primas y productos finales, facilidades de carga y descarga de materias primas y productos finales. Todo el equipo necesario para suministrar las utilidades necesarias al proceso (agua de enfriamiento, generación de vapor, combustible, etc.) facilidades de control

ambiental (tratamiento de aguas residuales, incineradores, chimeneas, etc.) y sistemas de protección contra incendio.

El costo de facilidades auxiliares se estima en un 35 % del costo del módulo simple.

$$C_{GR} = C_{TM} + (0,35 \bullet \Sigma C_{Bmi}) \quad (3.7)$$

C_{TM} : Costo total del módulo

Incluye los costos de contingencia y servicios:

- Contingencia: Un factor para cubrir circunstancias imprevistas como pérdidas de tiempo por tormentas o accidentes, pequeños cambios en el diseño, incrementos de precios imprevistos, etc. Se estima en un 15 % del costo del módulo simple.
- Servicios del contratista: Varía según el tipo de planta y otros factores. Se estima en un 3% del costo del módulo simple.

$$C_{TM} = 1,18 \bullet \Sigma C_{Bmi} \quad (3.8)$$

Se aplica cuando se hacen pequeñas o moderadas expansiones o cambios en una facilidad existente. Para este caso no se aplica ya que es una nueva planta.

Entonces el costo de terreno:

$$C_{GR} = 0,35 \bullet \Sigma C_{Bmi} \quad (3.9)$$

Donde:

ΣC_{Bmi} es la sumatoria del costo de cada módulo.

Para esta estimación se utiliza el programa de **CAPCOST 2008**, con índice de costo de 2011, (585,7).

Cálculo de la Inversión Inicial:

$$\text{Capital Total} = \text{Inversión Inicial} = \text{Capital fijo} + \text{Capital Circulante}. \quad (3.10)$$

Donde:

Capital fijo: (C_{GR})

Capital Circulante= 15 – 20% del (C_{GR})

Cálculo del Costo de Producción (CP):

$$CP = CF + CV \quad (3.11)$$

En la tabla 3.2 (ver **anexo 7**) del Tourton, (1997) se observan diferentes tipos de costo.

Para estimar el costo de producción se tienen en cuenta:

- Capital fijo invertido (FCI) o (C_{GR})
- Costo de mano de obra (C_{OL}). Se observó en la tabla 3.3 del libro de Tourton, (1997), (ver **anexo.8**) que expresa el número de operadores por turno en cada equipo.
- Costo de utilidades (C_{UT}). Incluye costos de electricidad, vapor de calentamiento, agua de enfriamiento.
- Costo de tratamiento de residuales. En este caso es igual a cero.
- Costo de materias primas (C_{RM}). Cáscara de arroz, agua, catalizadores (levadura, enzimas, ácido sulfúrico).

Cálculo de la Ganancia (G):

$$G = VP - CP \quad (3.12)$$

Donde:

VP: valor de producción

CP: costo de producción.

% del Retorno de la Inversión

$$\% \text{ del Retorno de la Inversión} = (G / I) \bullet 100 \quad (3.13)$$

Donde:

G: ganancia.

I: inversión.

Plazo de Recuperación de la Inversión

$$PRI = FCI / G + A \quad (3.14)$$

Donde:

PRI: Plazo de Recuperación de la Inversión.

FCI: Fondo de capital inmovilizado.

A: amortización.

G: ganancia.

Plazo de Recuperación a partir del flujo de caja.

$$PR = A + [\text{Mov.F.A}]/\text{Mov.F} \quad (3.15)$$

Donde:

A: donde ocurre el cambio de signo en el movimiento de fondo acumulado en el flujo de caja. (Ver **anexo 10**).

Mov.F.A: es el movimiento de fondo acumulado del mismo año.

Mov.F: es el movimiento de fondo del año siguiente.

Valor Actual Neto (VAN)

El VAN es un criterio de selección de inversiones basado en la diferencia entre el valor actual de los flujos futuros que ofrecerá una inversión y los desembolsos requeridos para su ejecución, o sea los flujos netos de efectivo.

Para obtener estos valores se realiza la tabla de flujo de caja, se toma 10% (por criterio de selección de interés, (ver **anexo 9**) y 15 años según el criterio de Seider, (1999) de tiempo de vida útil de los procesos de esta naturaleza. El VAN es la sumatoria de todos los movimientos de fondos actualizados. Este valor debe ser mayor que cero.

Tasa Interna de Retorno (TIR).

Es el valor de interés que anula al Valor Actual Neto (VAN), a partir de este valor se empieza a tener la ganancia. También se conoce como tasa de retorno o rentabilidad de una inversión. El mejor proyecto de inversión será el de menor TIR, siempre que esta tasa sea superior a la de interés, pues de lo contrario el VAN sería nulo y el proyecto no sería rentable.

$$TIR = i1 - [VAN (+) \bullet (i1 - i2)] / [VAN (+) - VAN (-)] \quad (3.16)$$

Donde:

i1- el interés de trabajo.

i2- el interés que hace VAN negativo.

La Tabla 3.9 muestra el flujo de caja para el cálculo de VAN, TIR y otros indicadores económicos del proceso.

Tabla 3.9: Flujo de caja.

Flujo de caja	Interés =	0.1000						
	0	1	2	3	4	5	6	7
Inversión	\$9,147,501.08	\$0.00	\$0.00	\$0.00	\$0.00	\$0.00	\$0.00	\$0.00
Pagos totales	\$9,147,501.08	\$6,664,034.48	\$6,664,034.48	\$6,664,034.48	\$6,664,034.48	\$6,664,034.48	\$6,664,034.48	\$6,664,034.48
Cobros totales	\$0.00	\$8,283,600.00	\$8,283,600.00	\$8,283,600.00	\$8,283,600.00	\$8,283,600.00	\$8,283,600.00	\$8,283,600.00
Mov. De fondos	-\$9,147,501.08	\$1,619,565.52	\$1,619,565.52	\$1,619,565.52	\$1,619,565.52	\$1,619,565.52	\$1,619,565.52	\$1,619,565.52
Mov. De fondos acumulado	-\$9,147,501.08	-\$7,527,935.56	-\$5,908,370.04	-\$4,288,804.52	-\$2,669,239.00	-\$1,049,673.48	\$569,892.04	\$2,189,457.56
Mov de fondos actualizado	-\$9,147,501.08	\$1,472,332.29	\$1,338,483.90	\$1,216,803.55	\$1,106,185.04	\$1,005,622.77	\$914,202.51	\$831,093.19

8	9	10	11	12	13	14	15
\$0.00	\$0.00	\$0.00	\$0.00	\$0.00	\$0.00	\$0.00	\$0.00
\$6,664,034.48	\$6,664,034.48	\$6,664,034.48	\$6,664,034.48	\$6,664,034.48	\$6,664,034.48	\$6,664,034.48	\$6,664,034.48
\$8,283,600.00	\$8,283,600.00	\$8,283,600.00	\$8,283,600.00	\$8,283,600.00	\$8,283,600.00	\$8,283,600.00	\$9,645,993.78
\$1,619,565.52	\$1,619,565.52	\$1,619,565.52	\$1,619,565.52	\$1,619,565.52	\$1,619,565.52	\$1,619,565.52	\$2,981,959.30
\$3,809,023.08	\$5,428,588.60	\$7,048,154.12	\$8,667,719.64	\$10,287,285.16	\$11,906,850.68	\$13,526,416.20	\$16,508,375.50
\$755,539.27	\$686,853.88	\$624,412.62	\$567,647.83	\$516,043.49	\$469,130.44	\$426,482.22	\$713,857.35

Costo por peso de producción.

$$C/\$ = CP/VP \quad (3.17)$$

Donde:

CP: costo de producción.

VP: valor de producción.

A continuación se ofrecen las Tablas 3.10; 3.11; 3.12 de la estimación de los costos de los equipos principales del proceso.

Tabla 3.10: Intercambiadores de calor.

Intercambiador	Tipo	Presión de coraza (barg)	Presión de tubos (barg)	Material de Construcción	Area (m ²)	Costo (\$)	Costo de módulo (\$)
E-101	Cabeza flotante	140	140	Acero inoxidable/acero al carbono	43	28800	176000
E-102	Cabeza flotante	140	140	Acero inoxidable/acero al carbono	260	63600	389000

Tabla 3.11: Los Reactores.

Reactor	Tipo	Volumen (m ³)	Costo(\$)	Costo de módulo(\$)
R-101	Enchaquetado no-agitado	45	52700	79000
R-102	Enchaquetado no-agitado	5,84	11900	17800
R-103	Enchaquetado no-agitado	32	41000	61500
R-104	Enchaquetado no-agitado	42,7	50700	76000

Tabla 3.12: Las Columnas.

Columna	Descripción	Altura(m)	Diámetro(m)	Material construcción	Presión (barg)	Costo (\$)	Costo de módulo (\$)
T-101	17 platos válvula de acero inoxidable	10,4	1,37	acero inoxidable	50	88800	1090000
T-102	22 platos válvula de acero inoxidable	13,4	2,28	acero inoxidable	50	244000	4390000
T-103	7 platos válvula de acero inoxidable	4,3	1,2	acero inoxidable	50	34200	452000
						Total	5932000

La Tabla 3.13 muestra el consumo de las utilidades (el vapor y el agua) en el proceso.

Tabla 3.13: Las utilidades del proceso.

Consumo del Vapor y del agua en los reactores (kg/h)	1355747.371
Consumo del agua los enfriadores (kg/h)	287569.378
Consumo total de utilidades (kg/h)	1643316.749
Costo de utilidades (\$/año)	94655.05

La Tabla 3.14 muestra los indicadores económicos más importantes.

Tabla 3.14: Resultados económicos.

Ganancia (\$/año)	1093065,50	
% Retorno de la Inversión	12%	
Plazo de recuperación de la Inversión		5 años y 8 meses
VAN (\$/año)	3497189,30	>0 se acepta la inversión
TIR	0,16	>0,1 se acepta la inversión
Costo por peso producido	0,86	<1

Figura 3.1 muestra la estructura del costo de la inversión.

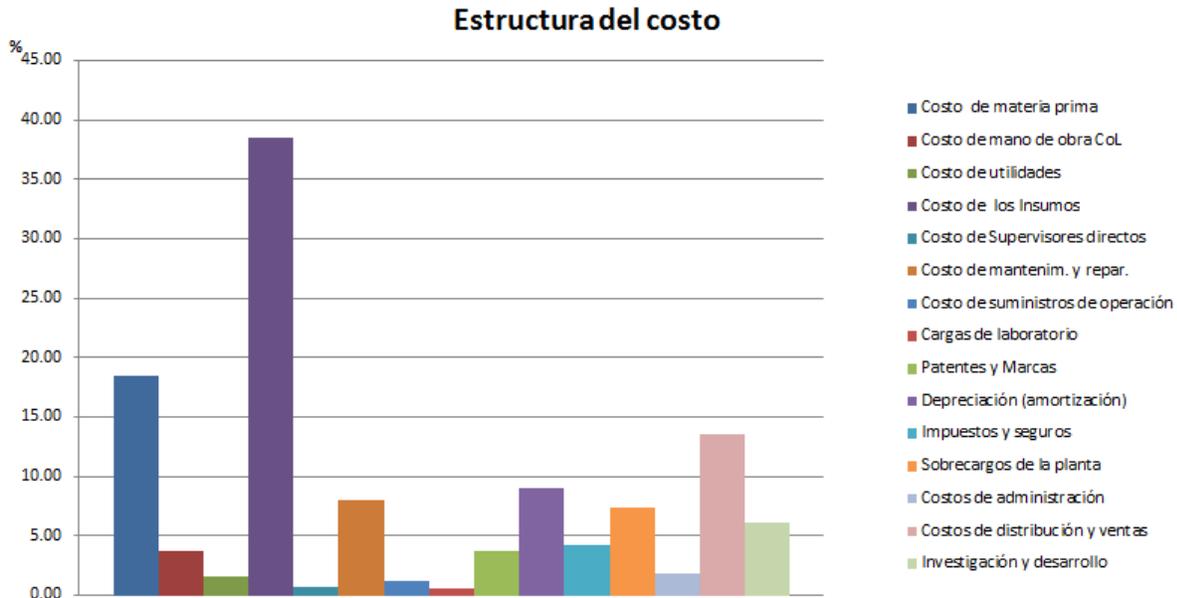


Figura 3.1. Estructura del costo.

La Tabla 3.15 muestra un resumen de los costos de los equipos principales del proceso, los parámetros de diseño así como el número de los mismos.

Tabla 3.15: Resumen de los costos de los equipos del proceso.

Equipo	Número	Parámetro de diseño	Costo (\$)
Columna 1	1	H = 10,4 m; D = 1,37m	5932000
Columna 2	2	H1 = 13,4m ;D1 =2,28m	
		H2 = 4,3m ;D2 =1,2m	
Reactor de DAPH-1	1	V = 45 m ³	1149800
Reactor de DAPH-2	1	V = 5,84 m ³	
Reactor HE	6	V = 32 m ³	
Reactor FERM	9	V = 42,7 m ³	
Intercambiador	1	A = 43m ²	
Intercambiador	1	A = 260 m ²	565000

Análisis.

Los equipos que más cuestan en el proceso son las columnas, con un valor estimado de casi 6 millones de dólares. Se necesitan 2 columnas en el proceso, ambas de acero inoxidable, en su interior así como en el exterior. La segunda columna está dividida en 2 secciones, la primera de 22 etapas y la segunda de 7 etapas. Los reactores son de acero inoxidable, también son 17 en total. Hay 6 reactores de la etapa de hidrólisis enzimática y 9 en la etapa de fermentación. Esto se debe a los flujos grandes que se manejan en estas etapas y mayores tiempos de residencias en los reactores.

Se analiza cada indicador para precisar la factibilidad económica del proceso. El VAN es mayor que cero, entonces se acepta la inversión, ya que se cubre o se paga la inversión más los intereses quedando además una ganancia de 1093065,50 \$/año. Si el VAN fuese cero entonces no se acepta la inversión porque se puede pagar la inversión y el interés pero no habrá ganancia. Se realizaron los cálculos considerando que la moneda nacional (MN) se cambia 1:1 con el peso convertible (CUC). La TIR es de 0,16, este valor es mayor que 0,1 que es el interés fijado, por lo tanto se acepta la inversión porque el interés está por debajo del TIR, lo que garantiza un VAN positivo. El mejor proyecto de inversión será el de menor TIR, siempre que esta tasa sea superior a la de interés ($TIR > i$), pues de lo contrario el VAN sería nulo y el proyecto no sería rentable. La ganancia es positiva por lo que se acepta la inversión debido a que el valor de producción es mayor que el costo de producción. El costo por peso producido tiene un valor de 0,86. Este valor es lo que cuesta producir una tonelada de etanol. El plazo de recuperación de la inversión es de 5 años y 8 meses, este es el tiempo necesario para recuperar la inversión, lo que quiere decir que a partir de este tiempo se empieza a obtener la ganancia neta. La estructura del costo muestra que los costos de los insumos, la materia prima y los costos de distribución y ventas, son los que más influencia ejercen en el costo de producción total.

3.6. Conclusiones del capítulo III.

- ✓ Se puede apreciar que los equipos de mayor impacto económico en el proceso son las columnas, con más de 80% del costo total de los equipos del proceso. Esto se debe a que se utiliza el acero inoxidable para la construcción de todas las partes de las columnas. El precio del acero inoxidable es muy elevado.
- ✓ La estructura del costo demuestra que el costo de los insumos tiene la mayor influencia en el costo de producción ya que representa más de 35% del costo de producción total.
- ✓ Se puede llegar a que es técnicamente y económicamente factible desarrollar este proceso en una escala piloto debido a que los resultados técnico-económicos son favorables; se puede recuperar la inversión alrededor de 5 años y 8 meses, la ganancia es más de 1093065,50\$/año y el VAN 3497189,30 \$/año es mayor que cero.

CONCLUSIONES.

1. La cáscara de arroz es uno de los materiales lignocelulósicos más importantes en la producción de bioetanol debido a su composición y propiedades, su carácter renovable, alto rendimiento, abundancia y bajo costo.
2. Se logra un rendimiento de 240 litros de etanol por tonelada de la cáscara de arroz, con una concentración de 99,71% del etanol.
3. Se llega a que el proceso es técnico y económicamente factible ya que el VAN es de 3497189,30 \$/año, la TIR es 0,16 y el tiempo de recuperación de la inversión es de 5 años y 8 meses.
4. El bioetanol combustible es muy importante ya que ofrece considerables beneficios económicos así como ambientales, y se puede producir a partir de biomasa renovable.

RECOMENDACIONES.

1. Además del etanol, que es el principal producto del proceso, existen coproductos como la lignina, que se pueden quemar para producir energía; los componentes orgánicos volátiles que tienen alta demanda química de oxígeno por lo que puede ser usada para la producción de biogás a través de fermentación anaeróbica; la sílice que se puede utilizar como aditivo en la industria del acero como aislantes durante la manufactura del acero para prevenir el enfriamiento rápido del acero y asegurar una solidificación uniforme. Además, las vinazas para producir levadura forrajera para alimento de animales.

BIBLIOGRAFÍA

1. Abril, A. (2008) *Etanol a partir de biomasa lignocelulósica*. Memorias del I Taller Nacional de Etanol Celulósico. pp. 231-311. ISBN 97 8-959-7 165-22-4.
2. Andreasen, M., Kroon, P., Williamson, G. & García-Conesa, M. 2001. Esterase activity able to hydrolyze dietary antioxidant hydroxycinnamates is distributed along the intestine of mammals. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 49 (11): 5679-5684.
3. Aspen Technology. (2008a). Aspen HYSYS Documentation and Operations Guide.
4. Aspen Technology. (2008b). Aspen Plus Documentation and Operations Guide
5. *Aspergillus niger cellulase*. Bioresource. Technol. 2001, 78, 281-284.
6. Balat, M; Balat H. 2009. *Recent trends in global production and utilization of bioethanol fuel*. Applied Energy. In press.
7. Banco Central de Cuba. Información Económica, Año 6.No 241(18.5.2012).
8. Baublis, A., Clydesdale, F. & Decker, E. 2000. *Antioxidants in wheat-based breakfast cereals*.
9. Bjerre AB, Olesen AB, Fernqvist T, Plo"ger A, Schmidt AS (1996) *Pretreatment of wheat straw using combined wet oxidation and alkaline hydrolysis resulting in convertible cellulose and hemicellulose*. Biotechnol Bioeng 49:568–577
- 10.Boehm, R. F. (1997). Developments in the Design of Thermal Systems.
- 11.Bueno, G. (2008) Situación mundial sobre tecnologías de etanol celulósico. Memorias del I Taller Nacional de Etanol Celulósico. pp. 29-44. ISBN 97 8-959-7 165-22-4.
- 12.Cardona CA, Sánchez OJ. *Fuel ethanol production: process design trends and integration opportunities*. Bioresource Technol 2007; 98:2415–57.

13. Chen, H. Z. (2005) *Biotechnology of cellulose*. pp. 23-36. Chemical Industry Press, Beijing, China.
14. Cheng, S. & Zhu, S. 2009. *Lignocellulosic feedstock biorefinery-the future of the chemical and energy industry*. *BioResources*, 4 (2): 456-457.
15. Christiernin, M., Ohlsson, A., Berglund, T. & Henriksson, G. 2005. *Lignin isolated from primary walls of hybrid aspen cell cultures indicates significant differences in lignin structure between primary and secondary cell wall*. *Plant Physiology and Biochemistry*, 43: 777-785.
16. Companys Pascual, R. & Coraminas Subias, A.(1989.): *Planificación y rentabilidad de proyectos industriales*. España.
17. Demirbas A. *Hazardous emissions, global climate change and environmental precautions*. *Energy Sources B* 2006; 1:75–84
18. Domínguez, F. J. (2001). *Modelación, Simulación y Optimización del Proceso de Transferencia de Masa que ocurre en la cristalización de azúcar por enfriamiento a nivel industrial*. Tesis presentada en opción al título de Doctor en Ciencias Técnicas, Matanzas. Universidad de Matanzas "Camilo Cienfuegos"
19. Dutch Sustainable Development Group (DSD). *Feasibility study on an effective and sustainable bio-ethanol production program by Least Developed Countries as alternative to cane sugar export, DSD group*; study report on bio-ethanol production in LDC0s, the Netherlands, May 20, 2005. [Cited; available from: [/www.swilion.nl/documenten/DSD%20RapportS](http://www.swilion.nl/documenten/DSD%20RapportS)].
20. Ebringerová, A. & Heinze, T. 2000. Xylan and xylan derivatives-biopolymers with valuable properties 1. Naturally occurring xylans structures, isolation procedures and properties. *Macromolecular Rapid Communications*, 21 (9): 542-556.
21. European Biomass Industry Association (EUBIA). *Biofuels for transportation, European biomass industry association, renewable energy house*. Brussels, 2007. [Cited; available from: [/www.eubia.orgS](http://www.eubia.orgS)].

- 22.FAO Food Outlook. Global Market Analysis. 2009, June issue, 22-26.
- 23.Fernandez Márquez M. *SÍNTESIS DE PROCESOS QUÍMICOS* [Año 2003] Departamento de Ingeniería Química Universidad de Concepción.
- 24.Galbe, M., Zacchi, G. (2002). *A review of the production of ethanol from softwood.* Appl. Microbiol. Biot., 59, 618-628.
- 25.Garriga L.M. (2010).*Estrategia Investigativo para la tecnología de obtención de etanol y coproductos del bagazo de la caña de azúcar.*Tesis presentada en opción a título de Doctora en Ciencias Técnicas,Santa Clara.Universidad Central de Las Villas.
- 26.Hahn-Hagerdal B, Galbe M, Gorwa-Grauslund MF, Liden G, Zacchi G. Bio-ethanol—the fuel of tomorrow from the residues of today. Trends Biotechnol 2006; 24:549–56.
- 27.Himmelblau, D. M. (1997). *Principios Básicos y Cálculos en Ingeniería Química.* Sexta Edición Prentice-Hall Hispanoamericana.
- 28.Hsu, C. K., Liao, J. W., Chung, Y. C., Hsieh, C. P., and Chan, Y. C. (1996).“*Xylooligosaccharides and fructooligosaccharides affect the intestinal microbiota and Precancerous colonic lesion development in rats,*” *J. Nutr.* 134, 1523-1528.
- 29.Hugot E. Manual para ingenieros azucareros Edición, 1987, Tomo I y II
- 30.International Energy Agency. International Energy Outlook. 2011.
- 31.Kim S, Dale B E. *Global potential bioethanol production fromwasted crops and crop residues.* Biomass Bioenergy 2004; 26:361–75.
- 32.Linoj Kumar NV, Dhavala P, Goswami A, Maithel S. Liquid biofuels in South Asia: resources and technologies. Asian Biotechnol Develop Rev 2006; 8:31–49.
- 33.LITTLE ROCK, ARKANSAS April 10,2012,volume 93
- 34.Lombardi L. *Life cycle assessment comparison of technical solutions for CO2 emissions reduction in power generation.* Energy Convers Manage 2003; 44:93–108.

35. López, Y. (2007) *Desarrollo de un modelo riguroso para el control operacional de un ciclo de vapor*. Tesis presentada en opción al título de máster en Termoenergética Industrial. Centro de Estudio de Combustión y Energía. Universidad de Matanzas, Cuba.
36. López, Y., García, A., Karimi, K., Taherzadeh, M.J., Martin, C. *Chemical characterization and dilute-acid hydrolysis of Rice Hulls from an artisan mill*. BioResources 2010, 5, 2268-2277.
37. López, Y., Gullon, B. Puls, J., Parajo, J.C., Martin C. *Dilute-acid pretreatment of starch-containing rice hulls for ethanol production*. Holzforschung 2011, 65, 467-473.
38. Mabee WE, Saddler JN, Nielsen C, Nielsen LH, Jensen ES. Renewable-based fuels for transport. In: Renewable energy for power and transport. Risø energy report 5, November, 2006, p. 47–50.
39. MacLean HL, Lave LB. *Evaluating automobile fuel/propulsion system technologies*. Prog Ener Combust Sci 2003; 29:1–69.
40. Magnusson, H (2007). *Process Simulation in Aspen Plus of an Intergrated Ethanol production and CHP Plant*. Umeå University, Sweden. 47p. Master Thesis in Energy Engineering.
41. Márquez F R , *Síntesis de los procesos químicos* (2003), Universidad de Concepción, España.
42. Martín C, López Y., Plasencia Y., Hernandez E. *Chemical and Biochemical Engineering Quarterly* 2006, 20, 443-446.
43. Martín, A., Martín, C. (2008), *Un enfoque ético a la polémica sobre los biocombustibles*. Memorias del X Congreso Internacional sobre Azúcar y Derivados de la Caña de azúcar. Diversificación'2008. ISBN 97 8-959-7 165-16-3.
44. McGinnis GD, Wilson WW, Prince SE, Chen CC (1983) Conversion of biomass into chemicals with high-temperature wet oxidation. *Eng Chem Prod Res Dev* 22:633–636.

45. Ministerio de Agricultura (MINAGRI 2011) ,2011.Cuba 2011.
46. Mojovic L, Nikolic S, Rakin M, Vukasinovic M. Production of bioethanol from corn meal hydrolyzates. *Fuel* 2006; 85:1750–5.
47. Mosier NS, Ladisch CM, Ladisch MR. *Characterization of acid catalytic domains for cellulose hydrolysis and glucose degradation*. *Biotechnol Bioeng* 2002; 79:610–8.
48. Mosier, N., Hendrickson, R., Brewer, M., Ho, N., Sedlak, M., Dreshel, R., Welch, G., Dien, B.S., Aden, A.M., Ladisch, M.R. (2005a) Industrial scale-up of pH controlled liquid hot water pretreatment of corn fiber for fuel ethanol production. *Appl. Biochem. Biotech*, 125, 77-97.
49. Mosier, N., Hendrickson, R., Ho, N., Sedlak, M.A., Ladisch, M.R. (2005b) *Optimization of pH controlled liquid hot water pretreatment of corn stover*. *Bioresource technol.*, 96(18), 1986-1993.
50. Moure, A., Gullón, P., Domínguez, H. & Parajó, J. C. 2006. *Advances in the manufacture, purification and applications of xylo-oligosaccharides as food additives and nutraceuticals*. *Process Biochemistry*, 41: 1913-1923.
51. Nessen B. 2011. *Chemical Engineering*. Vol 118 No.13. Magazine of Chemical Engineering, 118(13):11. New York City (USA), December, 2011
52. Neves MAD. *Bioethanol production from wheat milling byproducts, doctoral program in appropriate technology and sciences for sustainable development*. Tsukuba, Japan: The Graduate School of Life and Environmental Sciences, The University of Tsukuba; 2006 January.
53. Palmarola-Adrados, B., Galbe, M. & Zacchi, G. 2005. *Pretreatment of barley husk for bioethanol production*. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 80: 85-91.
54. Pan X, Arato C, Gilkes N, Gregg D, Mabee W, and Pye KI, *et al*. *Biorefining of softwoods using ethanol organosolv pulping: Preliminary evaluation of process*

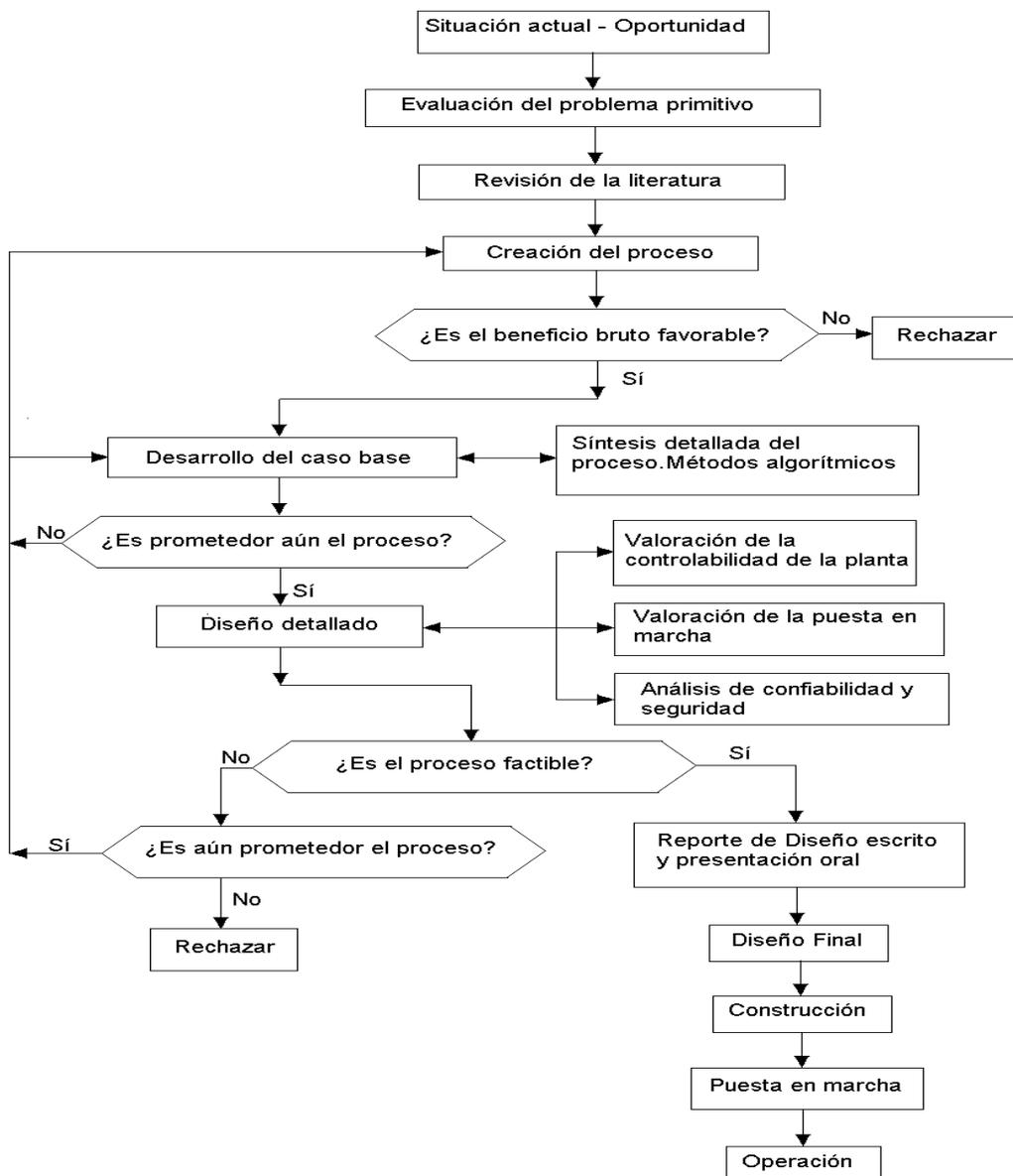
- streams for manufacture of fuelgrade ethanol and co-products*. Biotechnol Bioeng 2005; 90:473–81.
55. Pan X, Arato C, Gilkes N, Gregg D, Mabee W, and Pye KI, *et al*. *Biorefining of softwoods using ethanol organosolv pulping: Preliminary evaluation of process streams for manufacture of fuelgrade ethanol and co-products*. Biotechnol Bioeng 2005; 90:473–81.
56. Parajó, J. C., Garrote, G., Cruz J. M. & Domínguez, H. 2004. *Production of Xylooligosaccharides by autohydrolysis of lignocellulosic materials*. Trends in Food Science & Technology, 15: 115-120.
57. Patricia Gullón Estévez, 2011. *Producción, caracterización y evaluación de propiedades de nuevo ingredientes alimentarios*, Tesis de Doctorado, 10 de Mayo, 2011
58. Pérez, J., Muñoz-Dorado, J., de la Rubia T. & Martínez, J. 2002. *Biodegradation and biological treatments of cellulose, hemicellulose and lignin: an overview*. International Microbiology: Official Journal of the Spanish Society for Microbiology, 5 (2): 53-63.
59. Pongsawatmanit R, Temsiripong T, Suwonsichon T. *Thermal and rheological properties of tapioca starch and xyloglucan mixtures in the presence of sucrose*. Food Res Int 2007; 40:239–48 June.
60. Published weekly by the US Dept. Of Agriculture, Agricultural Marketing Service Livestock and Seed Program.
61. Renewable Energy Network for the 21st Century, (REN21). Renewable 2011, Global Status Report. Paris: REN21 Secretariat and Washington, DC: Worldwatch Institute; 2010.
62. Renewable Fuels Association (RFA), Ethanol industry statistics, Washington, DC, USA, 2007. [Cited; available from: /www.ethanolrfa.orgS].
63. Saha, B.C., Cotta, M.A., 2006. *Ethanol production from alkaline peroxide pretreated enzymatically saccharified wheat straw*. Biotechnology Progress 22, 449–453.

- 64.Saha, B.C., Iten, L.B., Cotta, M.A., Wu, Y.V., 2005a. *Dilute acid pretreatment, enzymatic saccharification, and fermentation of rice hulls to ethanol*. *Biotechnology Progress* 21, 816–822.
- 65.Saha, B.C., Iten, L.B., Cotta, M.A., Wu, Y.V., 2005b. *Dilute acid pretreatment, enzymatic saccharification and fermentation of wheat straw to ethanol*. *Process Biochemistry* 40, 3693–3700.
- 66.Schmidt AS, Thomsen AB (1998) Optimization of wet oxidation pretreatment of wheat straw. *Bioresour Technol* 64:139–151
- 67.Seider y otros. (1999).*Process design principles. Synthesis, analysis and Evaluation*. J. Wiley & Sons. USA.
- 68.Sharma, A.; Khare, S. K.; Gupta, M. N. *Hydrolysis of rice hull by cross-linked Aspergillus Niger cellulase*. *Bioresource. Technology*. 2001, 78, 281-284.
- 69.Smith R.2005, *Chemical process intergration*.
- 70.Sosulski, F., Krygier, K. & Hogge, L. 1982. Free, esterified, and insoluble-bound phenolic acids. 3. *Composition of phenolic acids in cereal and potato flours*. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 30 (2): 337-340.
- 71.Stewart, D., Azzini, A., Hall, A. & Morrison, I. M. 1997. *Sisal fibers and their constituent noncellulosic polymers*. *Industrial Crops and Products*, 6: 17-26.
- 72.Sun, R. C., Xiao, B. & Sun, X. F. 2001. *Quantitative determination of hydroxycinnamic acids in wheat, rice, rye, and barley straws, maize stems, oil palm frond fibre, and fast-growing poplar wood*. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 49 (11): 5122-5129
- 73.Sun, Y., Cheng, J., 2002. *Hydrolysis of lignocellulosic materials for ethanol production: a review*. *Bioresource Technology* 83, 1–11.
- 74.Taherzadeh, M.J., Karimi, K. (2007a) *Acid-based hydrolysis processes for ethanol from lignocelulosic materials: a review*. *BioResources*, 2, 472-499

75. The Rice Hull House by Paul A. Olivier, Ph.D. 2007.
76. Thomsen MH, Thygesen A, Christensen BH, Larsen J, Jørgensen H, Thomsen AB (2006) *Preliminary results on optimising hydrothermal pretreatment used in co-production of biofuels*. *Appl Biochem Biotech*, 129–132: 448–460.
77. Turton, R. *Engineering Economic Analysis of Chemical processes*, section 1. 1997.
78. Varga E, Schmidt AS, Reczey K, Thomsen AB (2003) *Pretreatment of corn stover using wet oxidation to enhance enzymatic digestibility*. *Appl Biochem Biotech* 104:37–50.
79. Vegas, R., Alonso, J. L., Domínguez, H. & Parajó, J. C. 2004. *Processing of rice husk autohydrolysis liquors for obtaining food ingredients*. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 52: 7311-7317.
80. Waltz, E. (2008) *Cellulosic ethanol booms despite unproven business models*. *Nature Biotechnology*, 26, 8-9.
81. Wei G.Y., Gao W., Jin I.H., Yoo S.Y., Lee J.H., Chung C.H., Lee J.W. *Biotechnology and Bioprocess Engineering* 2009, 14, 828-834.
82. Wyman, C. (2007) *what is (and is not) vital to advancing cellulosic ethanol*. *Trends Biotechnol*, 25, 153-157.
83. Wyman, C., Dale, B.E., Elander, R.T., Holtzapple, M., Ladisch, M.R., Lee, Y.Y. (2005) *Comparative sugar recovery data from laboratory scale application of leading pretreatment technologies to corn stover*. *Bioresource Technol.*, 96, 2026-2032.
84. Yoosin S, Sorapipatana C. *A Study of ethanol production cost for gasoline substitution in Thailand and its competitiveness*. *Thammasat Int J Sci Technol* 2007; 12:69–80.
85. Zhang YHP, Lynd LR. *Toward an aggregated understanding of enzymatic hydrolysis of cellulose: noncomplexed cellulase systems*. *Biotechnol Bioeng* 2004; 88:797–824.

ANEXOS.

Anexo.1: Esquema simplificado de síntesis y diseño de los procesos químicos.

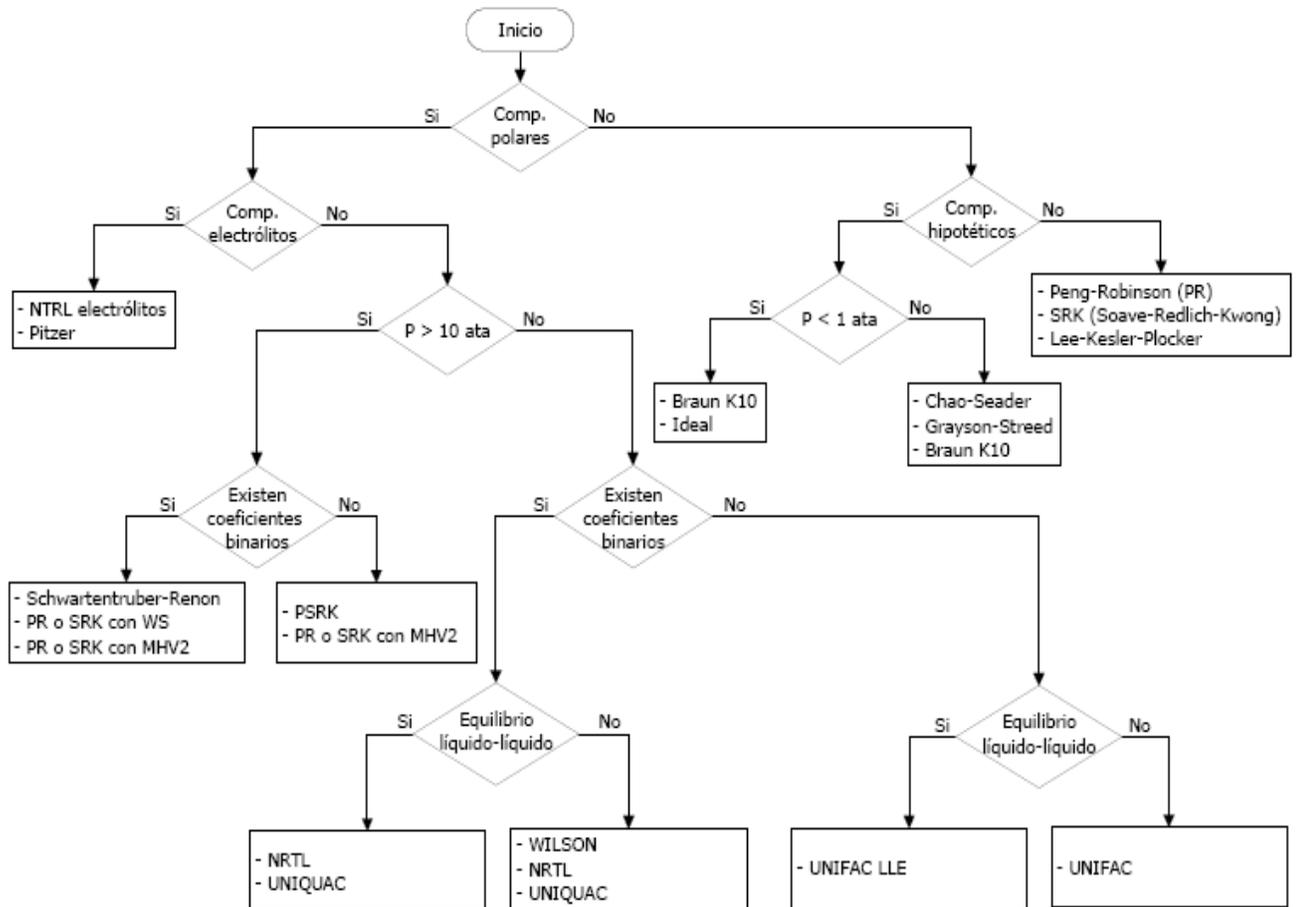


Esquema simplificado del proceso de síntesis y diseño

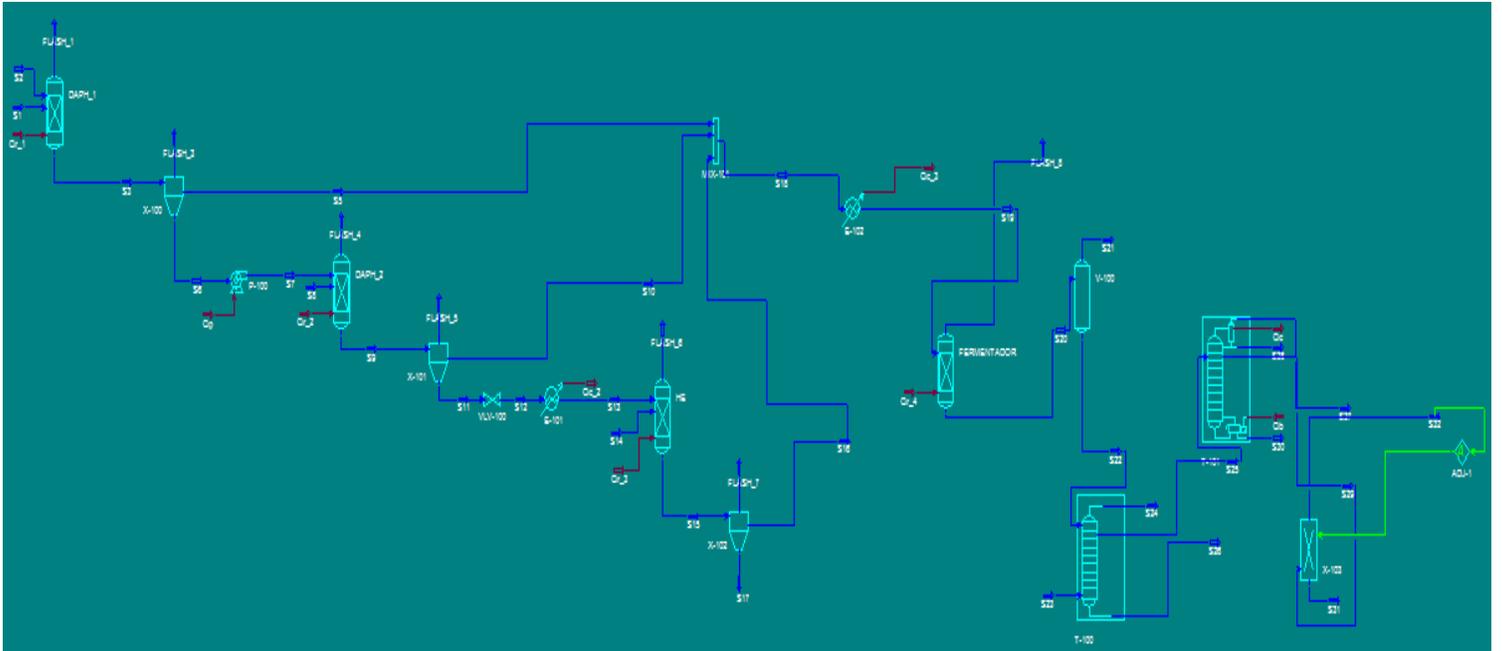
Anexo.2: Árbol de decisión de Carlson.

ÁRBOL DE DECISIÓN DE CARLSON

Selección del modelo termodinámico



Anexo.3: Diagrama de Flujo del proceso producido de ASPEN HYSYS.



Section 1 Engineering Economic Analysis of Chemical Processes

Table 2.10 Table for the Selection of Materials of Construction (From Ulrich [4])

	Construction Material				
	Steels		Other Metals and Alloys		
	Carbon Steel (cs) and Alloy Steel (as)	Stainless Steels (ss)	Aluminum- Based (Al)	Copper- Based (Cu)	Nickel-Based (Ni)
Temperature (°C): Exposure	0 200 400 600	-200 0 200 400 600 800	-200 0 200	-200 0 200	-200 0 200 400 600
<i>Aqueous Solutions</i>					
Acetates	XXXX	AAAA	AAAA	AAAA	BBBB
Ammonium salts	BDDE	AAAA	BBCC	DEXX	AABC
Carbonates	BBBB	AAAA	DDEE	AABC	BBCC
Chlorides	DDEX	CCCD	DDEE	AACC	CCCC
Nitrates and nitrites	AABB	AAAA	BBDD	BBCC	AABC
Sulfates and Sulfites	BBBB	AAAA	DDDD	BBCC	AAAA
<i>Acid Solutions and Wet Acid Vapors</i>					
HBr	XXXX	XXXX	XXXX	XXXX	CCCC
HCl	XXXX	XXXX	XXXX	CCXX	CCCC
HF	XXXX	XXXX	XXXX	CCCC	CCCC
HNO ₃	XXXX	AAAA	XXXX	XXXX	AAAA
H ₂ SO ₄	XXXX	BBDX	DDXX	XXXX	ABCX
H ₂ PO ₄	XXXX	AABC	XXXX	CCXX	AABC
Organic acids	XXXX	AABC	AABX	AABX	AAAA
<i>Basic Solutions and Wet Vapors</i>					
Ca (OH) ₂	BBDD	AAAA	XXXX	AAAA	AAAA
NaOH	BBBB	AAAA	XXXX	XXXX	AAAA
NH ₃ OH	XXXX	AAAA	BBDD	XXXX	AABC
<i>Food Intermediates</i>					
Dairy products	XXXX	AAAA	DDXX	BBDD	AAAA
Fruit juices	XXXX	AAAA	ABDX	BBBB	BBBB
Sugar syrups	BBBB	AAAA	AAAA	BBBB	AAAA
Vegetable oils	BBBBBBBBB	AAAAAAAAA	AAAAA	BBDDDD	AAAAAAAAA
Vinegar	XXXX	AAAA	BBBB	BBBB	AAAA
<i>Gases (moist) and Cryogenic Liquids</i>					
Air	AAAAAABBDDDD	AAAAAAAAAAAAAABBDDDE	AAAAAAAAD	AAAAAABDD	AAAAAAAAAAAAAABDD

Air	AAAAAABBDDDD	AAAAAAAAAAAAAABBDDDE	AAAAAAAD	AAAAAABDD	AAAAAAAAAAAAAABDD
Br2	XXXXXXXXXXXX	XXXXXXXXXXXXXXXXXX	XXXXX	CCCCC	AAAAAAAAAAAAAA
CO2	XXXXBBBBBBBB	DDDDAAAAAAAAAAAA	BBBBAA	AABEBBB	AAAAAAAAAAAAAA
Cl2	XXXXXXXXXXXX	ABXXXXXXXXXXXXXXXX	XXXXXXXX	XXXXXXXX	AAAAAAAAAAAAAA
F2	XXXXXXXXXXXX	AAABXXXXXXXXXXXXXX	XXXXXXX	XXXXXXXXXX	AAAAAAAAAAAAADDDDD
Flue gases	XXXXBBBBBBBB	XXBBBBBBBBBBBBBB	XXBB	CCCCC	AAAAAAAAAAAAAA
HBr	XXXXXXXXXXXX	BBXXXXXXXXXXXXXXXX	XXXXAA	XXXXXXXX	AABBBBBBBBBBBBB
HCl	XXXXXXXXXXXX	BBXXXXXXXXXXXXXXXX	XXXXAA	XXXXXXXX	AABBBBBBBBBBBBB
HF	XXXXXXXXXXXX	BBXXXXXXXXXXXXXXXX	XXXXBB	XXXXXXXX	AABBBBCCCCEEEE
H2	DDXXXXXXXXXX	AAAAAAAAAAAAAAAAAAAA	AAAAAAAA	AAAAAAAA	AAAAAAAAAAAAAAAA
H2S	ABDDBBBBBBBB	AAAAAAAAAAAAAAAAAAAA	ABDDBB	XXXXXXXX	AAABBBBBBBBBBBB
Halogenated hydrocarbons	BBBDEXXXXXXXX	BBBBBBBBBBBBBBBBBB	XXXXXX	CCCCC	AAAAAAAAAAAAAA
Hydrocarbons	BBBBBBBBBBBBBB	BBBBBBBBBBBBBBBBBB	AAAAAAAA	CCCCCCCC	AAAAAAAAAAAAAA
NH3	BBBBBBBBBBBBBB	BBBBBBBBBBBBBBBBBB	BBBBBB	XXXXXXX	AAAAAAAAAAAAAA
N2	AAAAAAAAAAAA	AAAAAAAAAAAAAAAAAAAA	AAAAAAAA	AAAAAAAA	AAAAAAAAAAAAAA
O2	AAADXXXXXXXX	AAAAAAAAAAAAADDEEEXX	AAAAAAAA	AABBBDD	AAAAAAAAAAAAAABB
SO2	BBXXXXXXXXXX	BBXXXXXXXXXXXXXXXX	BBXXXX	CCCCCCC	AAAAAAAAAAAAAA
SO3	BBXXXXXXXXXX	BBXXXXXXXXXXXXXXXX	XXXXB	CCCCC	AAAAAAAAAAAAAA
Steam	AAAAAAAAAAAA	AAAAAAAAAAAAAAAAAAAA	BBBBB	BBCCC	AAAAAAAAAAAAAA
Liquids and Solvents					
Acetone	AAAA	AAAA	AAAA	AAAA	AAAA
Alcohols	BBBB	AAAA	AAAA	AAAA	AAAA
Dowtherm	AAAABBBBBB	AAAAAAAA	AAABX	AAABBBX	AAAAAAAA
Ethers	BBDD	AAAA	AAAA	AAAA	AAAA
Freon	XXXX	AAAA	AAAA	AAAA	AAAA
Glycols	AAAA	AAAA	AAAA	AAAA	AAAA
Halogenated hydrocarbons	BBBB	BBBB	XXXX	CCDE	AAAA
Hydrocarbons	BBBB	BBBB	BBBB	CCC	AAAA
Mercury	AAAAAAAAAAAA	CCCCCCCCCCCCCCCC	XXXXXXXX	XXXXXXXX	CCDDDDDDDEEEX
Molten alkali metals	AAAAAAAAAAAA	AAAAAAAAAAAAAAAA	XXXXX	AAAAA	AAAAAAAAAAAA
Molten salts					
Halides	AAA	AAAAAA	X	X	AAAAA
Nitrates	AAAAAAA	AAAAAAA	XX	XX	AAAAAAA
Sulfates	AAAAAAA	AAAAAAA	XXXX	XXXX	AAAAAAA
Water					
Boiler feed	AAA	AAA	CCC	AAA	AAA
Brackish	XXX	BBC	XXX	ABD	AAA
Cooling tower	AAA	AAA	CCC	AAA	AAA
Fresh	XXX	AAA	XXX	ABD	AAA
Sea	XXX	CCD	XXX	CCC	AAA
Temperature (°C):	0 200 400 600	-200 0 200 400 600 800	-200 0 200	-200 0 200	-200 0 200 400 600

KEY

A excellent or no limitations; B modest limitations; C special materials available at higher cost to minimize problems; D limited in this regard; E severely limited in this regard; X unacceptable

Anexo. 5 :Tabla de propiedades de las materia primas y los productos.

1	 LEGENDS Burlington, MA USA		Case Name: hysys.hsc			
2			Unit Set: SI			
3			Date/Time: Thu Jun 07 16:49:46 2012			
4						
5						
6	Workbook: Case (Main)					
7						
8						
9	Material Streams				Fluid Pkg: All	
10						
11	Name	S1	S2	FLASH_1	S3	S5
12	Vapour Fraction	0.0000	0.0000 *	1.0000	0.0000	0.0000
13	Temperature (C)	30.00 *	125.0 *	125.0	125.0 *	125.0
14	Pressure (kPa)	232.0 *	232.0	232.0	232.0	232.0
15	Molar Flow (kgmole/h)	279.3	1388	0.0000	1632	1361
16	Mass Flow (kg/h)	2.500e+004 *	2.500e+004 *	0.0000	5.000e+004	2.920e+004
17	Liquid Volume Flow (m3/h)	17.08	25.05	0.0000	42.18	28.08
18	Heat Flow (kJ/h)	-3.506e+007	-3.848e+008	0.0000	-4.083e+008	-3.741e+008
19	Name	S6	FLASH_2	S7	FLASH_3	S9
20	Vapour Fraction	0.0000	0.0000	0.0000	1.0000	0.0000
21	Temperature (C)	125.0	125.0	125.1	175.0	175.0 *
22	Pressure (kPa)	232.0	232.0	816.0 *	816.0	816.0
23	Molar Flow (kgmole/h)	271.1	0.0000	271.1	922.8	473.8
24	Mass Flow (kg/h)	2.080e+004	0.0000	2.080e+004	1.663e+004	2.498e+004
25	Liquid Volume Flow (m3/h)	14.10	0.0000	14.10	16.66	18.58
26	Heat Flow (kJ/h)	-3.422e+007	0.0000	-3.421e+007	-2.184e+008	-9.109e+007
27	Name	S8	FLASH_4	S10	S11	S12
28	Vapour Fraction	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.2657
29	Temperature (C)	125.1 *	175.0	175.0	175.0	152.4
30	Pressure (kPa)	816.0 *	816.0	816.0	816.0	101.3 *
31	Molar Flow (kgmole/h)	1155	0.0000	344.9	128.8	128.8
32	Mass Flow (kg/h)	2.080e+004 *	0.0000	1.077e+004	1.421e+004	1.421e+004
33	Liquid Volume Flow (m3/h)	20.85	0.0000	9.792	8.788	8.788
34	Heat Flow (kJ/h)	-3.202e+008	0.0000	-8.933e+007	-1.763e+006	-1.763e+006
35	Name	S13	S14	FLASH_5	S15	FLASH_6
36	Vapour Fraction	0.0000	0.0000	1.0000	0.0000	0.0000
37	Temperature (C)	50.00 *	50.00 *	50.00	50.00 *	50.00
38	Pressure (kPa)	101.3	101.3 *	101.3	101.3	101.3
39	Molar Flow (kgmole/h)	128.8	788.8	0.0000	888.5	0.0000
40	Mass Flow (kg/h)	1.421e+004	1.421e+004 *	0.0000	2.842e+004	0.0000
41	Liquid Volume Flow (m3/h)	8.788	14.24	0.0000	23.66	0.0000
42	Heat Flow (kJ/h)	-9.039e+006	-2.232e+008	0.0000	-2.267e+008	0.0000
43	Name	S16	S17	S18	FLASH_7	S19
44	Vapour Fraction	0.0000	0.0000	0.0171	1.0000	0.0000
45	Temperature (C)	50.00	50.00	101.1	30.00	30.00 *
46	Pressure (kPa)	101.3	101.3	101.3	101.3	101.3
47	Molar Flow (kgmole/h)	785.7	102.8	2492	67.70	2492
48	Mass Flow (kg/h)	1.911e+004	9310	5.908e+004	2911	5.908e+004
49	Liquid Volume Flow (m3/h)	18.27	5.392	56.15	3.519	56.15
50	Heat Flow (kJ/h)	-2.162e+008	-1.051e+007	-6.796e+008	-2.607e+007	-6.964e+008

51	Name	S20	S21	S22	S23	S24
52	Vapour Fraction	0.0000	1.0000	0.0000	1.0000	1.0000
53	Temperature (C)	30.00 *	30.00	30.00	140.0 *	30.02
54	Pressure (kPa)	101.3	101.3	101.3	101.3 *	101.3
55	Molar Flow (kgmole/h)	2380	0.0000	2380	810.4	0.0000
56	Mass Flow (kg/h)	8.111e+004	0.0000	8.111e+004	1.460e+004 *	0.0000
57	Liquid Volume Flow (m3/h)	76.26	0.0000	76.26	14.63	0.0000
58	Heat Flow (kJ/h)	-6.540e+008	0.0000	-6.540e+008	-1.921e+008	0.0000

11	Name	S25	S26	S27	S28	S29
12	Vapour Fraction	1.0000	0.0000	1.0000	0.0000	0.0000
13	Temperature (C)	86.95	101.2	73.45	73.45	78.11
14	Pressure (kPa)	101.3	101.3	101.3	101.3	101.3
15	Molar Flow (kgmole/h)	443.0	2747	5.000	2.000	236.7
16	Mass Flow (kg/h)	1.401e+004	8.170e+004	216.1	85.91	1.012e+004
17	Liquid Volume Flow (m3/h)	16.56	74.33	0.2677	0.1069	12.58
18	Heat Flow (kJ/h)	-1.042e+008	-7.416e+008	-1.298e+006	-5.435e+005	-6.418e+007
19	Name	S30	S31	S32		
20	Vapour Fraction	0.0000	0.0000	0.0000		
21	Temperature (C)	100.0	78.11 *	78.11		
22	Pressure (kPa)	101.3	101.3 *	101.3 *		
23	Molar Flow (kgmole/h)	199.3	27.47	209.3		
24	Mass Flow (kg/h)	3590	494.9	4425		
25	Liquid Volume Flow (m3/h)	3.598	0.4959	12.09		
26	Heat Flow (kJ/h)	-5.565e+007	-7.716e+006	-5.647e+007		

Anexo. 6: Las composiciones de las corrientes del producto.

51	Name	S30	S31	S32
52	Comp Mole Frac (CELULOSA*)	0.0000	0.0000	0.0000
53	Comp Mole Frac (HEMICELULOSAS*)	0.0000	0.0000	0.0000
54	Comp Mole Frac (LIGNINA*)	0.0000	0.0000	0.0000
55	Comp Mole Frac (H2O)	1.0000	1.0000	0.0029
56	Comp Mole Frac (CENIZAS*)	0.0000	0.0000	0.0000
57	Comp Mole Frac (Dextrose)	0.0000	0.0000	0.0000
58	Comp Mole Frac (XILOSA*)	0.0000	0.0000	0.0000
59	Comp Mole Frac (Ethanol)	0.0000	0.0000	0.9971
60	Comp Mole Frac (CO2)	0.0000	0.0000	0.0000

Anexo.7: Tabla de número de operadores.

Table 3.3 Operator Requirements for Various Process Equipment
 (from Ulrich, G. D., *A Guide to Chemical Engineering Process Design and Economics*, Wiley, New York, 1984, Copyright © 1984 John Wiley & Sons, Inc., reprinted by permission of John Wiley & Sons Inc.)

Equipment Type	Operators per Equipment per Shift
<i>Auxiliary Facilities</i>	
Air Plants	1.0
Boilers	1.0
Chimneys and Stacks	0.0
Cooling Towers	1.0
Water Demineralizers	0.5
Electric Generating Plants	3.0
Portable Electric Generating Plants	0.5
Electric Substations	0.0
Incinerators	2.0
Mechanical Refrigeration Units	0.5
Waste Water Treatment Plants	2.0
Water Treatment Plants	2.0
<i>Process Equipment</i>	
Evaporators	0.3
Vaporizers	0.05
Furnaces	0.5
Fans*	0.05
Blowers and Compressors*	0.15
Heat Exchangers	0.1
Towers	0.35
Vessels	0.0
Pumps*	0.0
Reactors	0.5
*For equipment with spares such as compressors and pumps, just count equipment plus spare as one item.	

Anexo. 8: Estimación de los costos.

Table 3.2 Multiplication Factors Estimating Manufacturing Cost** (see also Table 3.1) (from references 1,2,3)

Cost Item from Table 3.1	Typical Range of Multiplying Factors	Value Used in Text
1. Direct Manufacturing Costs		
A. Raw Materials	C_{RM}^*	
B. Waste Treatment	C_{WT}^*	
C. Utilities	C_{UT}^*	
D. Operating Labor	C_{OL}	C_{OL}
E. Direct Supervisory and Clerical Labor	$(0.1 - 0.25)C_{OL}$	$0.18C_{OL}$
F. Maintenance and Repairs	$(0.02 - 0.1)FCI$	$0.06FCI$
G. Operating Supplies	$(0.1 - 0.2)(\text{Line 1F})$	$0.009FCI$
H. Laboratory Charges	$(0.1 - 0.2)C_{OL}$	$0.15C_{OL}$
I. Patents and Royalties	$(0 - 0.06)COM$	$0.03COM$
Total Direct Manufacturing Costs	$C_{RM} + C_{WT} + C_{UT} + 1.33C_{OL} + 0.03COM + 0.069FCI$	
2. Fixed Manufacturing Costs		
A. Depreciation	$0.1FCI^{***}$	$0.1FCI^{***}$
B. Local Taxes and Insurance	$(0.014 - 0.05)FCI$	$0.032FCI$
C. Plant Overhead Costs	$(0.50 - 0.7)(\text{Line 1D} + \text{Line 1E} + \text{Line 1F})$	$0.708C_{OL} + 0.036FCI$
Total Fixed Manufacturing Costs	$0.708C_{OL} + 0.168FCI$	
3. General Manufacturing Expenses		
A. Administration Costs	$0.15(\text{Line 1D} + \text{Line 1E} + \text{Line 1F})$	$0.177C_{OL} + 0.009FCI$
B. Distribution and Selling Costs	$(0.02 - 0.2)COM$	$0.11COM$
C. Research and Development	$0.05COM$	$0.05COM$
Total General Manufacturing Costs	$0.177C_{OL} + 0.009FCI + 0.16COM$	
Cost of Manufacturing (COM)	$C_{RM} + C_{WT} + C_{UT} + 2.215C_{OL} + 0.190COM + 0.246FCI$	
*Costs are evaluated from information given on the PFD and the unit cost.		
**Costs are given in \$ per unit time (usually per year).		
***Depreciation costs will be covered separately in Chapter 4. The use of 10% of FCI is a crude approximation at best.		

Anexo.9: Tasas de Interés.

CUADRO 4.1

TASAS DE INTERÉS NOMINALES DE LOS PRÉSTAMOS Y CRÉDITOS A EMPRESAS EN MONEDA NACIONAL, VIGENTES AL CIERRE DE JULIO DE 1 997

(
En %)

Empresas Vencidos	No vencidos	Prorrogados
Comercio exterior	4	6
5	1	3
Construcción. Cobro por obra terminada	6	8
12	6	6
Construcción. Cobro mensual	6	10
8	7	-
Industria materiales de la construcción	4	5
Privadas y corporaciones (corto plazo)	6	10
12	1	-
Privadas y corporaciones (largo plazo)	-	-
-	-	-
Agropecuarias cooperativas y estatales	6	10
6	1	-
Otras empresas estatales	1	-
12	-	-
Agricultores pequeños	-	-
-	-	-