



Universidad de Guanajuato
División de Ciencias Naturales y Exactas

**OPTIMIZACIÓN DE SISTEMAS
INTENSIFICADOS PARA LA PRODUCCIÓN DE
BIOTURBOSINA A TRAVÉS DE ALCOHOLES
DE FORMA SUSTENTABLE**

TESIS

PRESENTADA POR:

I.Q.I. RAÚL MAURICIO RIVAS INTERIÁN

PARA OBTENER EL GRADO DE:

**MAESTRO EN INGENIERÍA QUÍMICA
(INTEGRACIÓN DE PROCESOS)**

DIRECTOR DE TESIS:

DR. EDUARDO SÁNCHEZ RAMÍREZ

CODIRECTORES:

**DR. JUAN GABRIEL SEGOVIA HERNÁNDEZ
DR. JUAN JOSÉ QUIROZ RAMÍREZ**

Guanajuato, Guanajuato, México
2021

DECLARATORIA

Por medio de la presente me responsabilizo de la autenticidad y originalidad del presente trabajo de tesis titulado:

“OPTIMIZACIÓN DE SISTEMAS INTENSIFICADOS PARA LA PRODUCCIÓN DE BIOTURBOSINA A TRAVÉS DE ALCOHOLES DE FORMA SUSTENTABLE”

Presentado por:

I.Q.I. RAÚL MAURICIO RIVAS INTERIÁN

DIRECTOR DE TESIS:

DR. EDUARDO SÁNCHEZ RAMÍREZ

CODIRECTORES:

DR. JUAN GABRIEL SEGOVIA HERNÁNDEZ

DR. JUAN JOSÉ QUIROZ RAMÍREZ

Miembros del jurado asignado para evaluar el trabajo titulado:

**“OPTIMIZACIÓN DE SISTEMAS INTENSIFICADOS PARA LA PRODUCCIÓN
DE BIOTURBOSINA A TRAVÉS DE ALCOHOLES DE FORMA SUSTENTABLE”**

PRESIDENTE:

DR. SALVADOR HERNÁNDEZ CASTRO

SECRETARIO:

DR. ZEFERINO GAMIÑO ARROYO

VOCAL:

DR. JOSÉ MARÍA PONCE ORTEGA

SINODAL SUPLENTE:

DR. FABRICIO OMAR BARROSO MUÑOZ

DEDICATORIAS Y AGRADECIMIENTOS

A Dios. Por acompañarme siempre, ayudarme a hacer posible este sueño y hacerte presente en cada momento y persona durante este trayecto. Porque aún lejos de casa pude experimentar tu infinito amor.

A Nuestra Madre María. Por cuidar de mí durante este tiempo y continuar haciéndolo todos los días.

A Claudia. Por ser presencia y apoyo para mí en este trayecto, a pesar de la distancia. Gracias por aceptar ser mi compañera en esta aventura.

A mis padres y a Pamelita. Por su apoyo, su acompañamiento, sus ánimos. Por cada cálido recibimiento en casa. Por todo el cariño que recibo de ustedes siempre.

A mis compañeros de posgrado. Por permitirme gozar de su amistad, así como de momentos gratos tanto de estudio como de ocio. Con ustedes, incluso lejos de casa me sentí como en ella.

A mis directores de tesis, los Dres. Eduardo, Gabriel y Juan José. Por todo el apoyo que recibí de ustedes, por su paciencia y sus ánimos. Trabajar con ustedes ha sido un placer enorme.

A mis profesores del posgrado, con los que tuve la fortuna de convivir y la dicha de conocer.

IN MEMORIAM

Dr. Alberto F. Aguilera Alvarado

“No sólo practiques tu arte, sino que también adéntrate en sus secretos a la fuerza; el arte lo merece, pues él y el conocimiento pueden elevar al hombre hacia lo Divino”

Ludwig van Beethoven (1770-1827)

CONTENIDO

	Página
CONTENIDO.....	i
ÍNDICE DE FIGURAS.....	iii
ÍNDICE DE TABLAS.....	v
RESUMEN.....	vi
ABSTRACT.....	vii
CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN.....	1
1.1. Justificación.....	3
1.2. Hipótesis.....	4
1.3. Objetivos.....	4
1.3.1. Objetivo general.....	4
1.3.2. Objetivos específicos.....	4
CAPÍTULO 2. ANTECEDENTES.....	5
2.1. Contexto económico.....	5
2.2. Contexto ambiental.....	8
2.3. Bioturbosina.....	12
2.4. Situación de la industria.....	13
2.5. Rutas de producción.....	14
2.5.1. Procesos de conversión de aceites.....	14
2.5.2. Procesos de conversión de alcoholes.....	16
2.6. Materia prima.....	18
2.6.1. Biomasa lignocelulósica.....	20
2.6.2. Producción de biomasa lignocelulósica en México.....	22
2.7. Producción de etanol a partir de biomasa lignocelulósica.....	23
2.7.1. Pretratamiento.....	24
2.7.2. Hidrólisis.....	27
2.7.3. Fermentación.....	28
2.7.4. Separación.....	28
2.8. Intensificación de procesos.....	30
2.8.1. Sacarificación y fermentación simultáneas.....	31
2.8.2. Secuencias intensificadas de destilación.....	32
2.9. Manufactura modular.....	34
CAPÍTULO 3. DESARROLLO SOSTENIBLE.....	36
3.1. Economía circular.....	37
3.2. Optimización de procesos.....	38
3.2.1. Optimización estocástica.....	39
3.2.1.1. Evolución diferencial con lista tabú.....	39

3.2.2.	Funciones objetivo	40
3.2.2.1.	Costo total anual	40
3.2.2.2.	Ecoindicador-99	42
CAPÍTULO 4.	METODOLOGÍA	43
4.1.	Selección de la materia prima	43
4.2.	Selección del pretratamiento.....	44
4.3.	Diseño de la calendarización de la materia prima	44
4.4.	Modelado del proceso biomasa – bioturbosina.....	45
4.4.1.	Diseño de proceso de producción de etanol.....	45
4.4.1.1.	Modelado de la zona de reacción	47
4.4.1.2.	Modelado de la zona de separación	47
4.4.2.	Diseño de proceso de producción de bioturbosina.....	49
4.5.	Intensificación del proceso.....	50
4.6.	Optimización del proceso.....	51
4.6.1.	Funciones objetivo	51
4.6.1.1.	Variables de decisión y restricciones.....	52
4.6.1.2.	Costo total anual	55
4.6.1.3.	Ecoindicador-99.....	56
4.6.2.	Método estocástico de optimización	57
4.7.	Comparación de modelos	57
CAPÍTULO 5.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	59
5.1.	Calendarización	59
5.2.	Optimización de producción de etanol.....	61
5.2.1.	Optimización de la zona de reacción	61
5.2.2.	Optimización de la zona de separación	63
5.2.3.	Parámetros de operación y dimensiones óptimas	67
5.3.	Optimización de producción de bioturbosina	70
5.3.1.	Parámetros de operación.....	72
5.4.	Balances de materia de proceso biomasa – etanol – bioturbosina.....	72
5.5.	Precio mínimo de venta	76
CAPÍTULO 6.	CONCLUSIONES	79
TRABAJO A FUTURO Y RECOMENDACIONES.....		79
PRESENTACIONES.....		80
REFERENCIAS.....		81
APÉNDICE A. Ajuste de datos experimentales		94
APÉNDICE B. Cálculo de consumo energético en pretratamiento por explosión de vapor		99
APÉNDICE C. Cálculo del costo capital		101

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1. Rutas de producción de bioturbosina	2
Figura 2.1. Consumo mundial de energía en transporte, en 2012 (EIA, 2020a).....	5
Figura 2.2. Consumo mundial de energía en transporte, por combustible, en 2012 (EIA, 2020a).....	5
Figura 2.3. Consumo mundial de turbosina (EIA, 2020b).....	6
Figura 2.4. Consumo nacional de energía en transporte, por combustible, en 2018 (SENER, 2019).....	6
Figura 2.5. Consumo y precio nacional de turbosina (EIA, 2020c; CANAERO, 2020).....	7
Figura 2.6. Relación de consumo de turbosina en 2020 respecto a 2019 (EIA, 2020d).....	7
Figura 2.7. Precio y consumo de la turbosina en México durante 2020 (SIE, 2020).....	8
Figura 2.8. Incremento en emisiones globales (1990-2016) y concentración de GHGs (1750-2020) (Ritchie y Roser, 2020a; Ritchie y Roser, 2020b).....	9
Figura 2.9. Aumento en la temperatura global del planeta (Ritchie y Roser, 2020b).....	9
Figura 2.10. Contribución de los diversos sectores a las emisiones de globales de GHG en 2018 (48.94 Gt CO ₂ eq) (Friedrich et al., 2020).....	10
Figura 2.11. Emisiones de GHG en sector transporte en 2016 (Ge y Friedrich, 2020).....	11
Figura 2.12. Emisiones de GHG en sector transporte en 2016 (Ritchie, 2020).....	11
Figura 2.13. Rutas de producción de bioturbosina a partir de aceites (Wang y Tao, 2016a; Wei et al., 2019).....	15
Figura 2.14. Etanol como químico de plataforma (Ayude et al., 2019; Pinheiro-Lima y Policastro- Natalense, 2012; Sengupta y Pike, 2013).....	18
Figura 2.15. Proceso ATJ a partir de etanol biomasa lignocelulósica (Wang y Tao, 2016a).....	18
Figura 2.16. Estructura lignocelulósica (Rudolfsson, 2016).....	20
Figura 2.17. Plataforma lignocelulósica (Sengupta y Pike, 2013; Santos et al., 2018; Takkellapati et al., 2018; Kohli et al., 2019).....	21
Figura 2.18. Producción de grano/caña y sus residuos durante 2018 (SAGARPA, 2015; SIAP, 2020).....	23
Figura 2.19. Proceso de conversión de biomasa a etanol (Faik, 2013; Bajpai, 2018).....	24
Figura 2.20. Acción del pretratamiento sobre la estructura lignocelulósica (Ceballos, 2018).....	24
Figura 2.21. Secuencia de destilación extractiva (Errico y Rong, 2012).....	29
Figura 2.22. Esquema representativo de enfoques SHF y SSF (Bajpai, 2018).....	32
Figura 2.23. Esquema con salida lateral de vapor (Errico y Rong, 2012; Ramírez-Márquez et al., 2013).....	32
Figura 2.24. a) Columna Pletyuk; b) Columna de pared divisoria (DWC) (Petlyuk et al., 1965; Kiss y Suszwalak, 2012).....	33
Figura 2.25. a) Esquema centralizado; b) Esquema modular.....	34
Figura 3.1. Desarrollo sostenible en sus tres dimensiones: económica, ecológica y social (Dimian et al., 2019).....	36
Figura 3.2. Modelo de economía circular.....	37

Figura 3.3. Algoritmo de la optimización multiobjetivo de evolución diferencial con lista tabú (Contreras-Zarazúa et al., 2017).....	41
Figura 4.1. Definición de variables de la calendarización.	44
Figura 4.2. Diagrama de bloques del proceso: a) producción de alcoholes; b) proceso ATJ	45
Figura 4.3. Superestructura para proceso de producción de etanol.....	46
Figura 4.4. Diagrama de flujo de proceso de producción de etanol con secuencia convencional de separación.	48
Figura 4.5. Diagrama de flujo del proceso ATJ (Byogy Renewables, 2011).	50
Figura 4.6. Esquemas intensificados: a) de columna con salida lateral de vapor; b) de pared divisoria (DWC); c) modelado de DWC como columna térmicamente acoplada	51
Figura 4.7. Algoritmo de cálculo de costos capitales por el método de Guthrie (1969).	55
Figura 4.8. Plataforma híbrida para optimización estocástica por DETL.....	57
Figura 4.9. Diagrama de flujo de la metodología propuesta.	58
Figura 5.1. Requerimiento anual de biomasa en procesos de explosión de vapor y ácido diluido.	59
Figura 5.2. Efecto del pretratamiento y tipo de biomasa sobre a) costo total anual y b) ecoindicador-99 .	60
Figura 5.3. Calendarización de la biomasa.	60
Figura 5.4. Frente de Pareto de proceso biomasa – etanol (sin secuencia de separación).....	61
Figura 5.5. Frente de Pareto TAC vs. EI99 para zona de reacción en proceso biomasa – etanol.....	62
Figura 5.6. Contribución de costos operativos al TAC en el punto óptimo de la zona de reacción.....	62
Figura 5.7. Frente de Pareto de proceso biomasa – etanol (con secuencia de separación).	63
Figura 5.8. Análisis de TAC para secuencias de separación en el punto óptimo.....	64
Figura 5.9. Análisis del ecoindicador-99 para la secuencia reacción – separación B.	67
Figura 5.10. Análisis del costo total anual para la secuencia de separación B.	67
Figura 5.11. Frente de Pareto de proceso etanol – bioturbosina.....	70
Figura 5.12. Análisis del ecoindicador para el proceso etanol – bioturbosina.	71
Figura 5.13. Análisis de TAC para el proceso etanol – bioturbosina.	71
Figura 5.14. Balances de materia de la zona de reacción de proceso óptimo biomasa – etanol.....	73
Figura 5.15. Balance de materia de la zona de separación de proceso óptimo biomasa – etanol.	74
Figura 5.16. Balance de materia de proceso óptimo etanol – bioturbosina.	75
Figura 5.17. Combinaciones para cálculo de precio de venta.	76
Figura 5.18. Precio mínimo de venta de la bioturbosina para los diseños a) D1, b) D2 y c) D3 del proceso etanol – bioturbosina.	77

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 2.1. Especificaciones estándar para turbosina (ASTM D1655, 2014; Nelson y Reddy, 2017).....	12
Tabla 2.2. Materia prima para combustible de aviación (Doliente et al., 2020)	19
Tabla 2.3. Composición de diversas biomasa lignocelulósicas (Tayyab et al., 2017)	21
Tabla 2.4. Coeficientes de generación de residuos (SAGARPA, 2015)	22
Tabla 2.5. Ventajas y desventajas de las tecnologías de pretratamiento (Tian y Lee, 2017)	26
Tabla 2.6. Categorías de impacto de la metodología Ecoindicador-99 (Errico et al., 2016)	42
Tabla 4.1. Composición de las biomasa en base seca (Hernández et al., 2019)	43
Tabla 4.2. Variables de decisión para explosión de vapor.....	52
Tabla 4.3. Variables de decisión de pretratamiento ácido	52
Tabla 4.4. Variables de decisión de separación de etanol (Towler y Sinnott, 2012)	53
Tabla 4.5. Variables de decisión de proceso biomasa – etanol.....	53
Tabla 4.6. Restricciones del proceso biomasa – etanol.....	54
Tabla 4.7. Variables de decisión de proceso etanol - bioturbosina	54
Tabla 4.8. Restricciones del proceso etanol – bioturbosina.....	54
Tabla 4.9. Costos operativos.....	56
Tabla 4.10. Factores de peso para las categorías de impacto (Quiroz-Ramírez et al., 2017)	56
Tabla 4.11. Parámetros del método de optimización	57
Tabla 5.1. Rendimientos (kg etanol/kg biomasa seca)	61
Tabla 4.2. Funciones objetivo óptimas.....	64
Tabla 5.3. Parámetros de diseño de secuencia convencional.....	65
Tabla 5.4. Parámetros de diseño de secuencia con salida lateral de vapor.....	66
Tabla 5.5. Parámetros de diseño de secuencia con columna de pared divisoria	66
Tabla 5.6. Resultados de optimización de reactores	68
Tabla 5.7. Resultados de optimización de secuencias de destilación	69
Tabla 5.8. Resultados de optimización de proceso ATJ	72
Tabla 5.9. Parámetros de diseño de columna de fraccionamiento	72
Tabla A.1. Coeficientes polinomiales de ajuste para modelado de pretratamiento	94
Tabla A.2. Intervalo de validez de los modelos de pretratamiento	95
Tabla A.3. Coeficientes polinomiales de ajuste para modelado de hidrólisis enzimática	95
Tabla A.4. Intervalo de validez de los modelos de hidrólisis enzimática	96
Tabla A.5. Coeficientes polinomiales de ajuste para modelado de fermentación	96
Tabla A.6. Intervalo de validez del modelo de fermentación	97
Tabla A.7. Coeficientes polinomiales de ajuste para modelado de la energía de agitación.....	97
Tabla A.8. Intervalo de validez del modelo de energía de agitación	98
Tabla B.1. Datos para cálculo de consumo energético en explosión de vapor	100
Tabla C.1. Factor de corrección por material (Turton et al., 2012)	102

RESUMEN

Se diseñó un proceso de producción de bioturbosina por la ruta de alcoholes producidos de biomasa lignocelulósica. Se estableció una meta de producción de 258 000 m³ anuales de bioturbosina con base a los estimados de SENER (2017) y del Clúster Bioturbosina, CEMIE-Bio (2017) para cubrir el 5.5% de la demanda de turbosina convencional en México al 2024. Se seleccionaron el bagazo de caña y el rastrojo de maíz con los pretratamientos de explosión de vapor y ácido diluido.

Atendiendo a un esquema de manufactura modular, se diseñó el proceso en dos plantas: una de producción de etanol y una de producción de bioturbosina. Asimismo, se intensificó la zona de purificación del etanol proponiendo un esquema con una columna con salida lateral de vapor y uno con una columna de pared divisoria. Los diseños fueron optimizados por el método estocástico de Evolución Diferencial con Lista Tabú, minimizando el costo total anual y el ecoindicador-99, y maximizando la producción de etanol.

Como resultado de la optimización, el proceso de etanol requirió 8 105 500 ton/año de bagazo, de los cuales el 46% se envió a explosión de vapor; y 396 430 ton/año de rastrojo de maíz, de los cuales el 28% se destinó al mismo pretratamiento. Por otro lado, el proceso de etanol que logró mayores ahorros fue el de la columna intensificada con salida lateral de vapor, el cual logró reducciones de 5.56% en el costo total anual y 1.72% en el ecoindicador-99 respecto a la destilación extractiva convencional. Para este proceso, el TAC fue de 1.223 USD/kg etanol y el EI99 de 0.4635 ecopuntos/kg etanol. Por otro lado, para el proceso de bioturbosina el TAC y el EI99 fueron de 0.275 USD/kg bioturbosina y 70.18 ecopuntos/kg bioturbosina.

El diseño que proporcionó un menor precio de venta de bioturbosina fue aquél en el que se implementó la intensificación de columna con salida lateral de vapor. Éste resultó en 1.653 USD/litro de bioturbosina. Sin embargo, este producto aún no es capaz de competir con la turbosina fósil, la cual tiene un precio de 0.414 USD/litro.

Al final, el proceso fue capaz de producir un volumen de 266 912 m³ anuales de bioturbosina, suficiente para cubrir una demanda de 5.72% de turbosina convencional en México, mayor a la estimada por SENER (2017) y Clúster Bioturbosina, CEMIE-Bio (2015).

ABSTRACT

A process of production of alcohol-based biojet fuel was designed by using lignocellulosic biomass as feedstock. An annual production target of 258 000 m³ of biojet fuel was set. According to SENER (2017) and Cluster Bioturbosina CEMIE-Bio (2017), this amount would be able to satisfy 5.5% of conventional jet fuel demand in Mexico by 2024. Sugarcane bagasse and corn stover were selected as feedstock. Besides, steam explosion and diluted acid were chosen as pretreatments.

According to a modular manufacture scheme, the process was designed in two plants: one for production of ethanol and one for production of biojet fuel. Besides, the purification zone of ethanol was intensified by proposing a scheme with vapor side stream column and a scheme with a divided wall column. Designs were optimized using Differential Evolution with Tabu List stochastic method. Total annual cost and ecoindicator-99 were minimized and ethanol production was maximized.

As a result of the optimization, the ethanol process required 8 105 500 ton/year of bagasse, of which 46% was sent to steam explosion pretreatment. Additionally, 396 430 ton/year of corn stover were required, of which 28% were sent to the same pretreatment. On the other hand, higher savings were reached by using the intensified scheme with vapor side stream column. This design achieved reductions of 5.56% in total annual cost and 1.72% in ecoindicator-99 respect to conventional extractive distillation. For this process, the optimum TAC was 1.223 USD/kg ethanol and the optimum EI99 was 0.4635 ecopoints/kg ethanol. On the other hand, for the biojet fuel process, the optimum TAC was 0.275 USD/kg biojet fuel and the optimum EI99 was 70.18 ecopoints/kg biojet fuel.

The lowest selling price was achieved with the intensified process with vapor side stream column. The value of the minimum selling price was 1.653 USD/liter biojet fuel. However, this product is not yet able to compete with fossil jet fuel, which has a selling price of 0.414 USD/liter.

Finally, the entire process was able to produce 266 912 m³ of biojet fuel annually. This amount is enough to satisfy a demand of 5.72% of conventional jet fuel in Mexico and it is higher than the percentage estimated by SENER (2017) and Cluster Bioturbosina, CEMIE-Bio (2015).

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN

La industria de la aviación desempeña un papel importante en la promoción y fortalecimiento de las relaciones sociales y comerciales alrededor del mundo mediante el transporte de bienes y personas. En los últimos años, la demanda de este sector ha experimentado un crecimiento asociado al aumento en el número de pasajeros y productos trasladados. En consecuencia, el consumo de combustible de aviación y su costo se han incrementado en un contexto en el cual el precio de los combustibles fósiles se acentúa ante la escasez de petróleo. Adicionalmente, el aumento en el número de vuelos ha contribuido a la continua elevación de las emisiones de gases de efecto invernadero.

Ante el panorama planteado, una solución competente es el empleo de combustible renovable de aviación o bioturbosina, la cual permitiría independizarse de la turbosina fósil y reduciría las emisiones de CO₂ durante su ciclo de vida.

En México, la producción nacional de bioturbosina permanece detenida. Sin embargo, la SENER y la SCT han estimado volúmenes necesarios del biocombustible para satisfacer una demanda futura en el país. Estas instancias señalan que un mercado viable de bioturbosina se lograría mediante la satisfacción del 15% de la demanda nacional de turbosina fósil, esto es, aproximadamente 700 millones de litros hacia el 2020. Por su parte, el Clúster Bioturbosina del CEMIE-Bio ha propuesto la satisfacción escalonada de porcentajes de demanda de turbosina convencional: 5.5% al 2024 (258 millones de litros) y 7.5% al 2030 (515 millones de litros) (SENER, 2017).

Son diversos los esfuerzos que han explorado rutas de producción de bioturbosina a partir de biomasa. A este respecto, la biomasa con potencial productor de aceites, particularmente los cultivos oleaginosos no comestibles, ha sido ampliamente estudiada (Wang et al., 2016b; Wei et al., 2019) y, a pesar de que su procesamiento es de bajo costo, el valor de la materia prima es elevado pues requiere tierras propias para su crecimiento y que pueden competir con la destinada para cultivos alimenticios (Gutiérrez-Antonio et al., 2017; Datta et al., 2019). Por otra parte, el rendimiento de las semillas y su contenido de aceite presenta variaciones si los cultivos son tratados como de riego o temporal, y requieren largas fases de maduración (Sankpal y Naikwade, 2013; Datta et al., 2019).

Una alternativa sustentable poco estudiada es la producción de bioturbosina a través de alcoholes, los cuales pueden obtenerse a partir de biomasa de residuos lignocelulósicos. A diferencia de la biomasa de cultivos oleaginosos, la biomasa lignocelulósica es abundante y de bajo costo pues se encuentra constituida por los desperdicios resultantes de las cosechas de cultivos de caña de azúcar y cereales como maíz, sorgo, trigo, arroz, cebada, entre otros, lo cual ha llamado la atención de la comunidad científica al considerarla como una alternativa adecuada a largo plazo. Adicionalmente, mediante el aprovechamiento y procesamiento de residuos lignocelulósicos es posible obtener de manera sustentable una gama de compuestos y sustancias de interés industrial que, de obtenerse por vías tradicionales, impactaría negativamente al medio ambiente (Wang et al., 2016b; Wei et al., 2019).

En México, la producción de tales cultivos es amplia y los residuos generados en la actividad agrícola son aprovechables para fines de producción de bioturbosina. Sin embargo, los costos de procesamiento de la materia prima y de obtención del biocombustible acudiendo a la ruta alcohólica son elevados por lo que, junto al inherente impacto ambiental asociado al proceso, representa un área de oportunidad. Detectadas estas áreas, es posible aplicar una metodología que permita aumentar la rentabilidad del proceso y disminuir su impacto ambiental. Bajo esta óptica, la intensificación de procesos es una herramienta útil para lograr estos objetivos. Ésta consiste en un conjunto de prácticas dirigidas a obtener procesos más limpios, rentables, eficientes en cuanto a costos y uso de energía, con una reducción sustancial en el tamaño de los equipos (Tian et al., 2018).

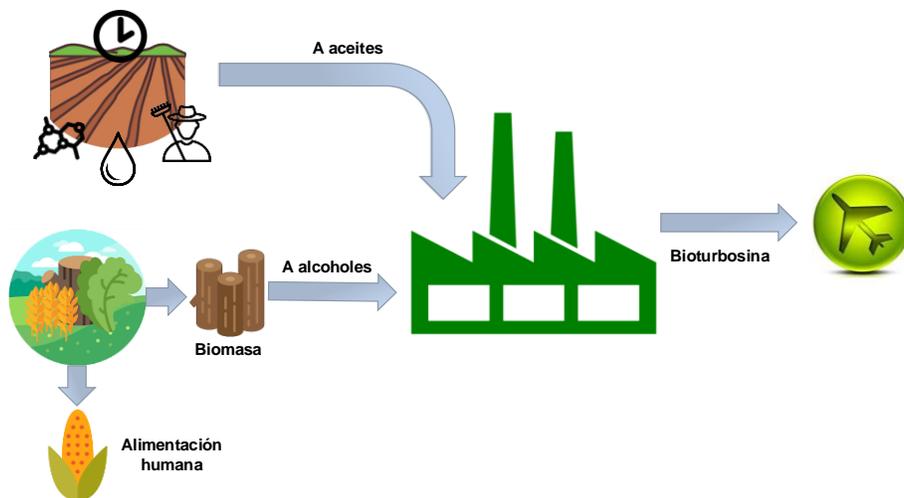


Figura 1.1. Rutas de producción de bioturbosina

Otros aspectos importantes por considerar son la temporalidad de los cultivos y la ubicación de la planta respecto a los puntos de cosecha y a los aeropuertos, formando éstos parte de la cadena de suministro y los costos implícitos. Las tendencias actuales apuntan al diseño de procesos implementando un esquema de manufactura modular, esto es, un proceso seccionado en varios módulos que permitan ubicarse en las proximidades de los proveedores de insumos y de los consumidores finales, lo cual permitiría reducir los costos de la cadena de suministro. Así, con la descentralización del proceso de bioturbosina y su distribución en una planta de producción de etanol a partir de biomasa y otra de producción del biocombustible a partir del etanol se lograría una disminución de costos de transporte (Baldea et al., 2017; Shaik et al., 2015; Gutiérrez-Antonio et al., 2021).

Con miras a minimizar el impacto ambiental inherente al proceso, así como los costos operativos y capitales, el problema de diseño se convierte en un problema de optimización multiobjetivo en el cual está presente una gran cantidad de relaciones termodinámicas, modelos altamente no lineales y potencialmente

no convexos, por lo que es posible aplicar una metodología de optimización estocástica que permita hallar el óptimo global de las múltiples funciones objetivo (Segovia-Hernández y Gómez-Castro, 2017). Asimismo, se han diseñado e implementado tecnologías orientadas a disminuir drásticamente el consumo energético y los costos de procesamiento de materiales mediante la miniaturización del proceso, la reducción en el número de equipos y la combinación de múltiples operaciones. Este conjunto de tecnologías se integra en un enfoque conocido como *intensificación de procesos* (Stankiewicz et al., 2019).

Hasta el día de hoy, no se han observado esfuerzos de investigación que empleen el enfoque de intensificación de procesos en conjunto con las herramientas de optimización apropiadas bajo criterios de impacto económico y ambiental en la ruta de conversión biomasa lignocelulósica – alcoholes – bioturbosina. Por tal motivo, en la siguiente propuesta de tesis se sugiere la aplicación de estas metodologías que permitan obtener un proceso sustentable en materia económica, esto es, incrementando su rentabilidad y disminuyendo sus costos de operación; y ambiental, mediante la reducción del eco-indicador.

1.1. Justificación

Actualmente, los esfuerzos de investigación referentes a la producción de bioturbosina se orientan al estudio de catalizadores, pretratamientos y cadenas de suministro de materia prima (Moncada et al., 2018; Wang et al., 2020; An-Tran et al., 2019) y continúa desarrollándose investigación acerca de su obtención a partir de aceites. A este respecto, la literatura da cuenta de los problemas que se presentan al acudir a esta ruta, pues la disponibilidad de la materia prima es dependiente de los ciclos agrícolas, de la disponibilidad de tierras de cultivo, de los requerimientos hídricos y nutricionales, y la disponibilidad de mano de obra capacitada. En su conjunto, los puntos anteriores conforman un problema a gran escala (Kesava-Rao et al., 2012; Sankpal y Naikwade, 2013; Mawhood et al., 2016; Datta et al., 2019). En oposición a esto, la producción de bioturbosina a partir de alcoholes no presenta los inconvenientes que presenta la ruta aceites pues la materia prima lignocelulósica para producir los alcoholes se encuentra disponible en virtud de que se trata de residuos de cultivos agrícolas y no exigen requerimientos hídricos, tierras exclusivas para su cultivo o recursos humanos capacitados adicionales.

Adicionalmente, la literatura reportada no da cuenta de un trabajo orientado al diseño de una planta de producción de bioturbosina con alcoholes como intermediarios en el marco de una biorrefinería intensificada. Bajo esta óptica, el proceso no sería únicamente capaz de producir bioturbosina, sino gasolinas o ligeros, biodiésel, bioaceites, etileno y sus derivados, e hidrógeno y gas de síntesis, lo que permitiría revalorizar e incrementar el valor agregado de los alcoholes diésel (Santos et al., 2018; Wang y Tao, 2016a; Kaltschmitt y Neuling, 2018; Sengupta y Pike, 2013; Isikgor y Becer, 2015; Pinheiro-Lima y Policastro-Natalense, 2012; García-Labiano et al., 2018). Adicionalmente, la naturaleza del material lignocelulósico permitiría la obtención de químicos de plataforma como lo son el furfural, ácido láctico, ácido succínico, ácido levulínico o xilitol (Sengupta y Pike, 2013; Santos et al., 2018; Takkellapati et al., 2018; Kohli et al., 2019). Además, la intensificación de la biorrefinería haría posible la sostenibilidad del proceso

en materia económica, garantizando la rentabilidad de la planta y disminuyendo los costos de operación; de impacto ambiental, reduciendo las emisiones de CO₂ así como el ecoindicador. Así, lo expuesto anteriormente contribuye a cumplir con los objetivos de una economía circular que busque minimizar la generación de residuos mediante su adecuado aprovechamiento.

Finalmente, mediante el diseño de un proceso sustentable de producción de bioturbosina este trabajo funge como plataforma para el desarrollo de otros proyectos orientados a la cadena de suministro de materia prima y de bioturbosina en México, considerando la estacionalidad de los cultivos agrícolas y, en consecuencia, su disponibilidad durante el año.

1.2. Hipótesis

El diseño de una biorrefinería intensificada para la producción de bioturbosina acudiendo a la ruta alcoholes mejorará el desempeño de los criterios económicos y ambientales respecto al proceso convencional de producción de este biocombustible al disminuir los costos de operación y el impacto ambiental de la planta.

1.3. Objetivos

1.3.1. Objetivo general

Diseñar el proceso de producción de bioturbosina con alcoholes como intermediarios, incluir estrategias de intensificación y optimizarlo aplicando técnicas de optimización metaheurísticas que consideren como funciones objetivo aspectos económicos y ambientales que garanticen un proceso rentable, con impacto favorable en la sociedad y bajo impacto ambiental.

1.3.2. Objetivos específicos

- Desarrollar el modelo de proceso de producción de alcohol partiendo desde la biomasa lignocelulósica que tome en cuenta un esquema de pretratamiento – hidrólisis – fermentación – separación, así como el pretratamiento más económico.
- Desarrollar el modelo de proceso de producción de bioturbosina a partir de alcoholes que tenga un esquema de deshidratación – oligomerización – hidrogenación – separación.
- Desarrollar el proceso que incorpore sistemas intensificados para la producción de bioturbosina.
- Modelar y optimizar las funciones objetivo correspondientes a los modelos convencional e intensificado que incorporen la ruta biomasa lignocelulósica – alcoholes – bioturbosina considerando escenarios económicos y ambientales.

CAPÍTULO 2. ANTECEDENTES

En los últimos años, el crecimiento del sector de tráfico aéreo ha sido la fuerza impulsora del transporte global, desempeñando un papel importante en la promoción de contactos sociales y de negocios a nivel mundial (Nygren et al., 2009; Wei et al., 2019). La Asociación Internacional de Transporte Aéreo (IATA, por sus siglas en inglés) reporta que, durante 2017, se transportaron por este medio más de 4.1 billones de pasajeros y 53.9 millones de toneladas métricas de bienes, lo que representa cerca del 35% del comercio global por valor. Asimismo, los pronósticos indican que el número de pasajeros en el sector se duplicará para el 2036, resultando en un incremento del correspondiente consumo de turbosina como combustible de aviación (IATA, 2018). Por otro lado, la contingencia sanitaria debida al SARS-CoV-2 ocasionó que en abril y mayo de 2020 el transporte aéreo redujera su actividad entre 10 y 15% respecto a los niveles alcanzados en 2019. Hasta noviembre de 2020, se contabilizó un total de vuelos de 16.4 millones contra los 38.9 millones de vuelos en noviembre de 2019 (IATA, 2020).

2.1. Contexto económico

El transporte de personas y bienes representa aproximadamente el 25% del consumo mundial de energía (EIA, 2020a). En 2012, el consumo mundial de energía para transporte se estimó en 104 cuatrillones Btu de los cuales el sector aviación (Figura 2.1), así como el consumo de turbosina (Figura 2.2), contribuyeron con el 12%.

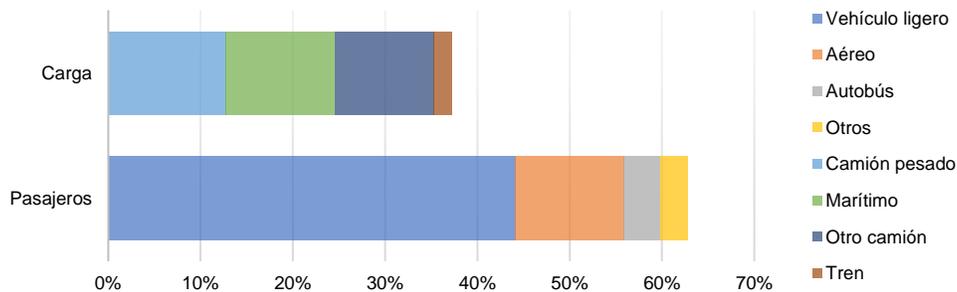


Figura 2.1. Consumo mundial de energía en transporte, en 2012 (EIA, 2020a).

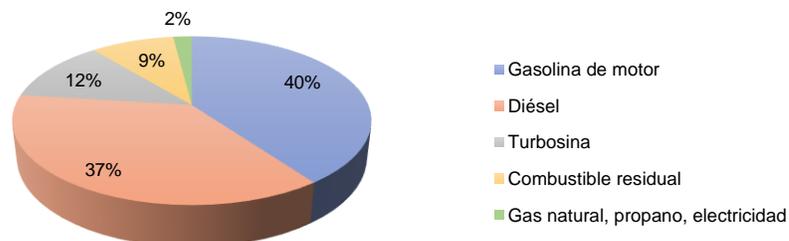


Figura 2.2. Consumo mundial de energía en transporte, por combustible, en 2012 (EIA, 2020a).

En este contexto, en los últimos años se ha registrado un aumento en el consumo mundial de turbosina. De acuerdo con la Administración de Información Energética (EIA, por sus siglas en inglés), su consumo global se incrementa a una tasa anual de 2.5% (Figura 2.3) y se prevé un aumento del 2.7% en su precio promedio entre 2016 y 2050 (EIA, 2020b; Wei et al., 2019).

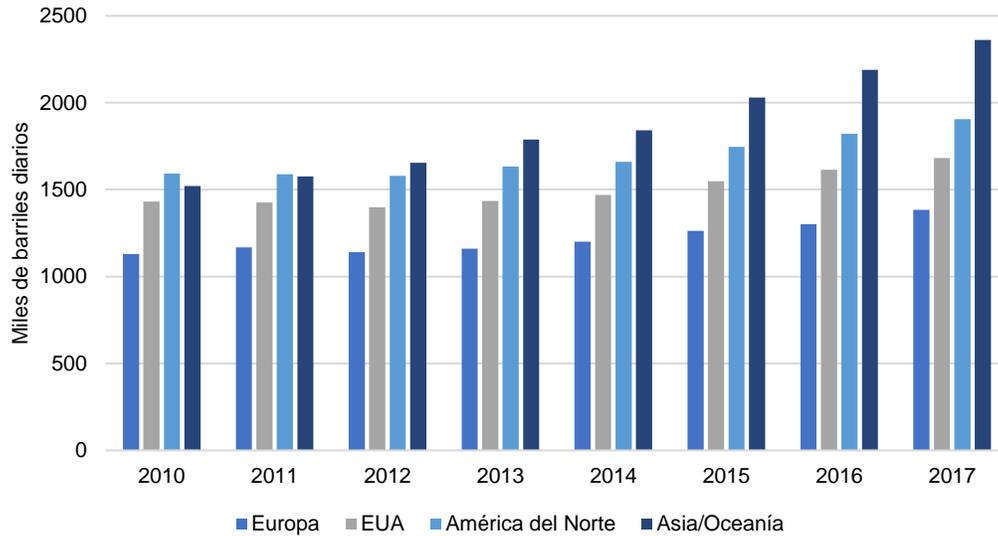


Figura 2.3. Consumo mundial de turbosina (EIA, 2020b).

En México, el sector transporte es el más intensivo en cuanto a uso de energía, habiendo empleado el 46.5% (2 454.7 PJ) del consumo total nacional en 2018. Al respecto, el consumo de turbosina representó el 7.8% de la energía total gastada por el sector transporte (Figura 2.4), aumentando 10% en referencia a lo cuantificado en 2017, de 173.4 a 190.7 PJ (SENER, 2019).

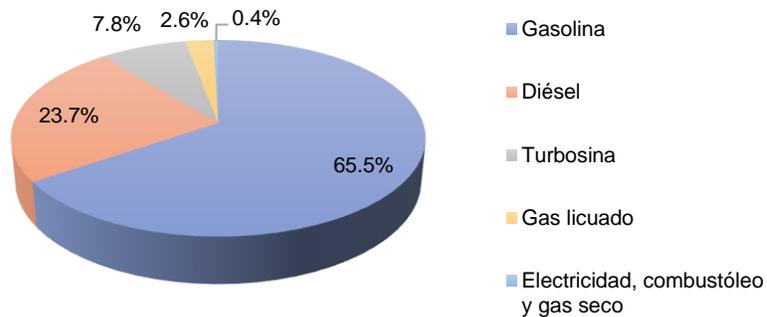


Figura 2.4. Consumo nacional de energía en transporte, por combustible, en 2018 (SENER, 2019).

Bajo este entorno, el consumo de turbosina entre 2010 y 2018 se ha incrementado a una tasa anual del 6%, como se muestra en la Figura 2.5, en tanto que su precio se ha mantenido fluctuante entre 9 y 14 pesos por litro mostrando una tendencia al alza, como lo indica la Cámara Nacional de Aerotransportes (EIA, 2020c; CANAERO, 2020).

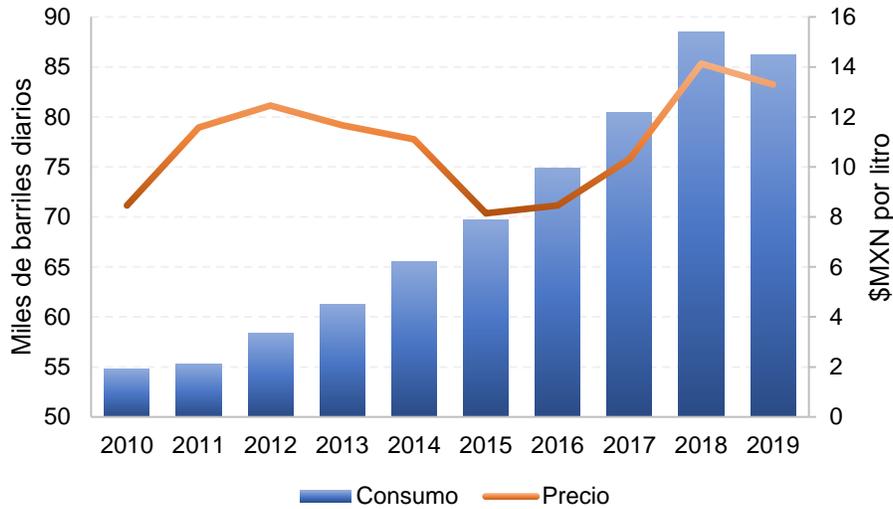


Figura 2.5. Consumo y precio nacional de turbosina (EIA, 2020c; CANAERO, 2020).

Sin embargo, ante la contingencia sanitaria ocasionada por el COVID-19 durante 2020, las tendencias presentadas anteriormente se actualizan constantemente. En este sentido, la EIA (2020d) dio a conocer el impacto que ha ejercido el COVID-19 sobre la demanda de turbosina comercial en 2020 respecto a la demanda en 2019, así como la paulatina de recuperación del mercado del combustible, lo cual se refleja en las tendencias de la Figura 2.6.

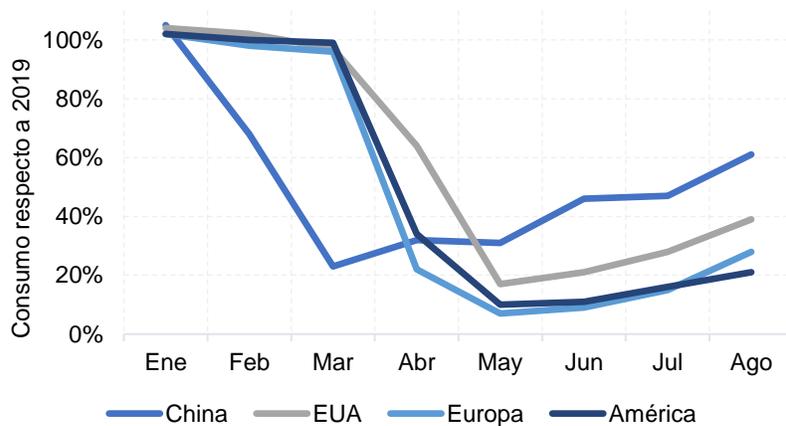


Figura 2.6. Relación de consumo de turbosina en 2020 respecto a 2019 (EIA, 2020d).

La situación en México no ha sido excepcional, pues al igual que en el resto del mundo, la tendencia en el consumo de turbosina y en sus precios durante 2020 presentó un rápido descenso y un paulatino ascenso, como se muestra en la Figura 2.7.

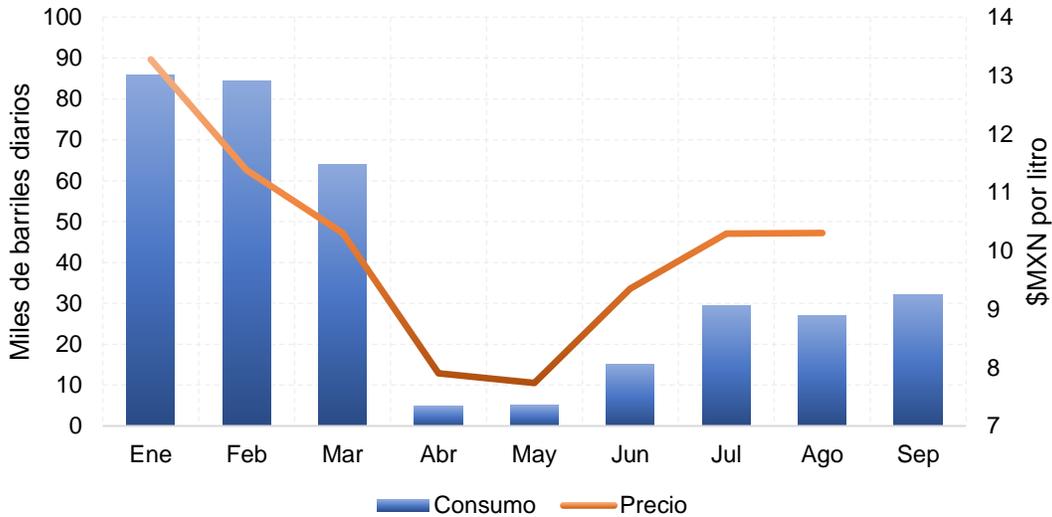


Figura 2.7. Precio y consumo de la turbosina en México durante 2020 (SIE, 2020).

Lo anterior indica que, a pesar de la contingencia sanitaria ocasionada por el SARS-CoV-2 en 2020, el mercado nacional e internacional de turbosina y, por lo tanto, de la industria de la aviación, se encuentra al alza como una consecuencia de la reactivación económica mundial, por lo que se siguen esperando ascensos en los niveles de consumo y precio. Sin embargo, su combustión, así como la de otros combustibles fósiles, aún representa un daño al medio ambiente debido a la emisión de gases de efecto invernadero (Hari et al., 2015).

2.2. Contexto ambiental

Las actividades antropogénicas han ocasionado un incremento en las emisiones de gases de efecto invernadero (GHG). A este respecto, el CO₂ contribuye con 74.4% de las emisiones globales de GHG, el metano con 17.3%, el óxido nitroso con 6.2% y el resto corresponde a HFC, CFC y SF₆ (Ritchie y Roser, 2020a). Kumar-Mohaja (2017) y Ritchie y Roser (2020a) indican que la concentración actual de GHG ha aumentado, desde 1750 (Revolución Industrial) de 280 ppm a 450 ppm de CO₂ equivalente. Por otro lado, entre 1990 y 2016 sus emisiones se han incrementado en un 37%. Lo anterior, en su conjunto, ha ocasionado un aumento en la temperatura global del planeta. En las últimas décadas, éstas se han elevado considerablemente en 0.7 °C respecto a 1960 cuando un siglo antes las temperaturas eran 0.4 °C menores. En general, esto equivaldría a un aumento promedio de 1.1 °C (Ritchie y Roser, 2020b).

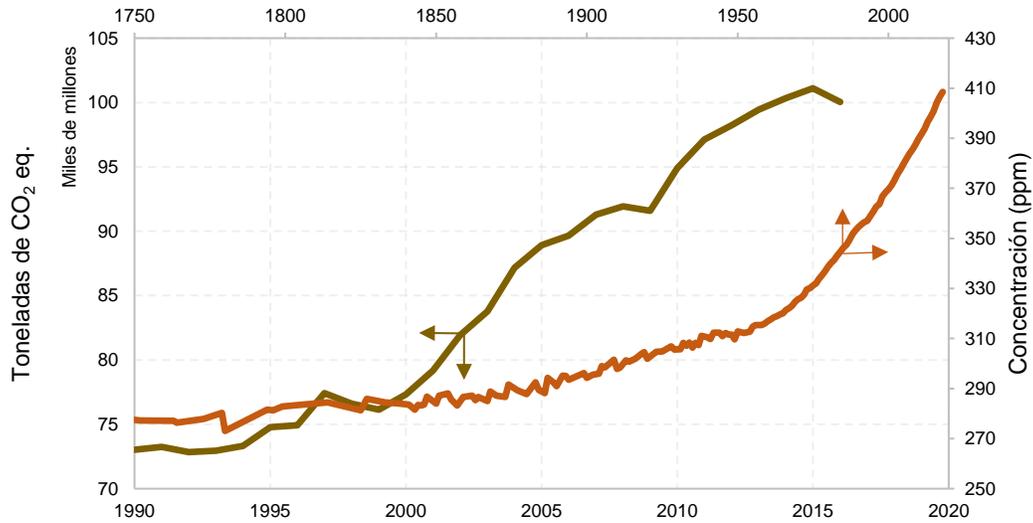


Figura 2.8. Incremento en emisiones globales (1990-2016) y concentración de GHGs (1750-2020) (Ritchie y Roser, 2020a; Ritchie y Roser, 2020b).

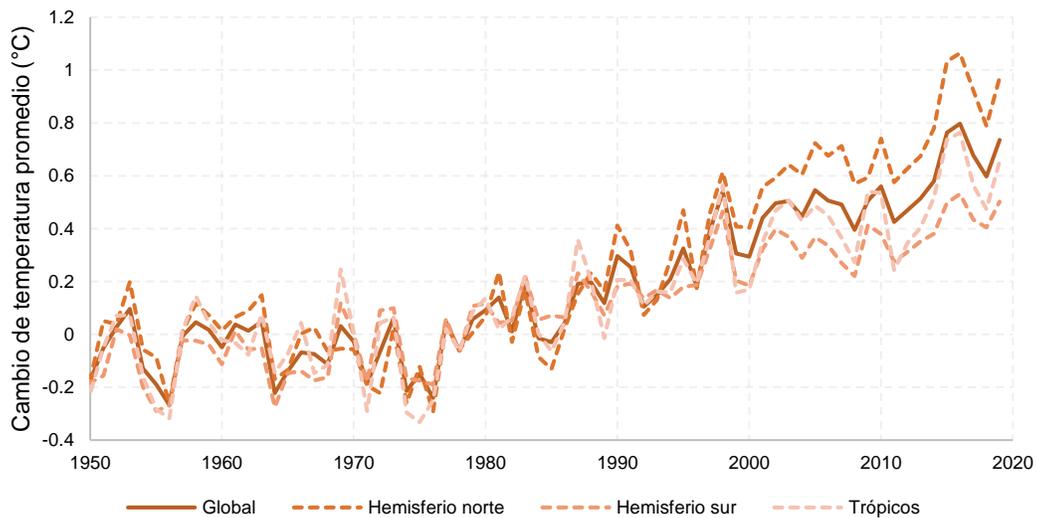


Figura 2.9. Aumento en la temperatura global del planeta (Ritchie y Roser, 2020b).

Desde que se iniciaron los reportes sobre el cambio climático en 1990, el sector energético – incluyendo electricidad, transporte, manufactura, construcciones, emisiones no controladas y otros combustibles fósiles – ha permanecido como el mayor contribuyente a las emisiones de GHG sobre cualquier otro sector, representando el 76% de las emisiones globales en 2018, como se aprecia en la Figura 2.10 (Friedrich et al., 2020).

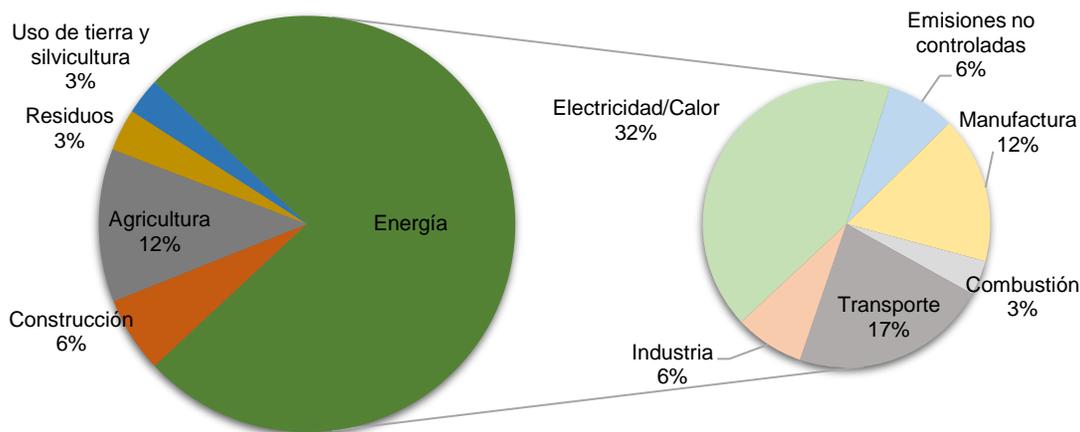


Figura 2.10. Contribución de los diversos sectores a las emisiones de globales de GHG en 2018 (48.94 Gt CO₂eq) (Friedrich et al., 2020).

El ramo de transporte es uno de los sectores energéticos que más contribuyen a la producción de gases de efecto invernadero (GHG, por sus siglas en inglés). La IEA (2018) reportó que este ramo contribuyó aproximadamente al 16% de las emisiones totales de GHG en 2016, siendo el sector aviación una de las fuentes de GHG que más rápido crecen, a una tasa anual de 5.7% (Graver et al., 2019), y responsable de 1.9% de dichas emisiones (Figura 2.11) (Martinez-Hernandez et al., 2019; Ge y Friedrich, 2020). En 2018, esta contribución aumentó a 2.4%, esto es, 918 millones de toneladas métricas de CO₂ como lo muestra la Figura 2.12 (Graver et al., 2019; Ritchie, 2020).

Es importante destacar que, a pesar de que la contribución del sector a las emisiones globales de CO₂ es del 2.4%, su contribución global al cambio climático es mucho mayor debido a la presencia de los otros gases de efecto invernadero. A este respecto, Ritchie (2020) indica que dos tercios de las emisiones que ocasionan el calentamiento global provienen de gases diferentes al CO₂.

Para 2020, las emisiones globales de la industria internacional de la aviación proyectan ser 70% más altas que aquellas en 2005; asimismo, la Organización de Aviación Civil Internacional (por sus siglas en inglés, ICAO) pronostica que en 2050 tales emisiones se incrementarían entre 300 y 700% (Martinez-Hernandez et al., 2019). Sin embargo, la incertidumbre de este pronóstico aumenta debido a la disminución en las operaciones aéreas en los primeros meses de 2020 debido a la pandemia de COVID-19, por lo que se espera que las emisiones anuales en este período se encuentren por debajo de lo proyectado en base al historial de aumento de emisiones (Lee et al., 2021).

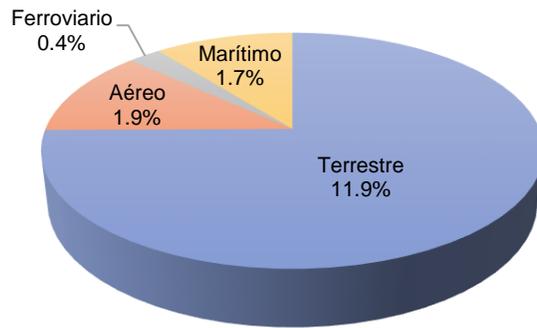


Figura 2.11. Emisiones de GHG en sector transporte en 2016 (Ge y Friedrich, 2020).

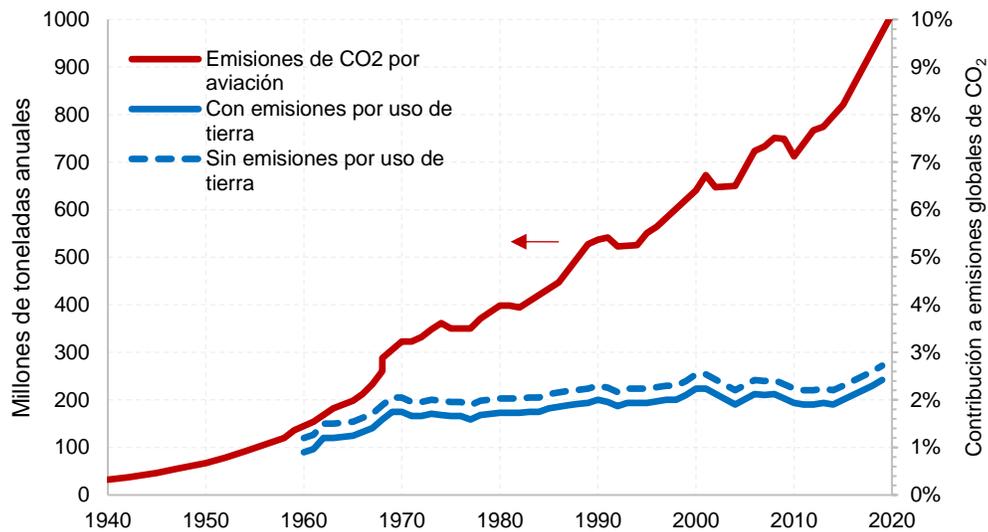


Figura 2.12. Emisiones de GHG en sector transporte en 2016 (Ritchie, 2020).

Motivado principalmente por el incremento en los costos de la turbosina y su inherente impacto ambiental, la producción de combustibles alternativos a partir de biomasa figura como una solución promisoriosa a la dependencia de muchos países del combustible fósil y a los efectos del calentamiento global (Hari et al., 2015; Cruz-Neves et al., 2020). Entre tales productos, uno de los combustibles líquidos que ha recibido abundante atención como sustituto de la turbosina convencional es la bioturbosina (Cruz-Neves et al., 2020).

2.3. Bioturbosina

Los términos *combustible sustentable de aviación* (SAF, por sus siglas en inglés), *turbosina renovable* o *bioturbosina* son utilizados para describir al combustible no convencional de aviación (IATA, 2016; SENER, 2017). La bioturbosina no sólo disminuye la dependencia del combustible fósil, sino que también reduce en un 80% las emisiones de CO₂ sobre su ciclo de vida debido a la neutralidad del carbono de la biomasa (Wei et al., 2019). Sus características físicas y químicas son similares a las de la turbosina convencional y puede mezclarse de forma segura con ésta última en diversos grados, siendo usada la misma infraestructura y sin requerir adaptación de aviones o motores (IATA, 2016; SENER, 2017).

A diferencia de la turbosina convencional, la cual es una mezcla de hidrocarburos de diferentes clases moleculares que incluyen n-parafinas (20%), iso-parafinas (40%), ciclo-parafinas (20%) y aromáticos (20%) (Hileman et al., 2010; SENER-IMP, 2016), la bioturbosina usualmente contiene menos clases moleculares, de tal manera que se compone principalmente de n-parafinas e iso-parafinas con pequeñas fracciones de ciclo-parafinas y una proporción despreciable de aromáticos (Zhang et al., 2016). Estas últimas características, aunadas a un bajo contenido de azufre, reducen su impacto ambiental sobre la calidad del aire sin impedir que cumpla con las especificaciones señaladas en la norma ASTM D1655 para combustibles de turbina de aviación (Tabla 2.1). Por otro lado, la diversa gama de composiciones de la bioturbosina depende de los procesos de conversión por los cuales se obtiene. (Hileman et al., 2010; Braun-Unkhoff et al., 2017; Zhang et al., 2016).

Tabla 2.1. Especificaciones estándar para turbosina (ASTM D1655, 2014; Nelson y Reddy, 2017).

Propiedad	Especificación
Aromáticos (%vol.)	25 Máx.
Naftalenos (%vol.)	3.0 Máx.
Azufre (%peso)	0.3 Máx.
Punto de inflamación (°C)	38 Mín.
Punto de congelación (°C)	-47 Máx.
Densidad @ 15 °C (kg/m ³)	775 - 840
Viscosidad @ -20 °C (cSt)	8.0 Máx
Calor neto de combustión (MJ/kg)	42.8 Mín.
Punto de humeo (mm)	19.0 Mín.

2.4. Situación de la industria

En el ámbito internacional, la industria de la aviación ha establecido objetivos y metas específicas para la mitigación de gases de efecto invernadero. Éstas se refieren a la reducción en un 50% de las emisiones de CO₂ al 2050 respecto a los niveles del 2005 y un crecimiento neutral en carbón al 2020 (IATA, 2013). En un esfuerzo para cumplir estas metas, el sector ha visto en la bioturbosina un combustible alternativo capaz de contribuir a la reducción del impacto ambiental de esta industria y de sustituir de manera parcial a la turbosina convencional (SENER, 2017).

El interés en este biocombustible se refleja en los acuerdos a largo plazo entre varias aerolíneas y proveedores de biocombustibles. En 2013, United Airlines y AltAir Fuels firmaron un acuerdo de compra de 15 millones de galones de bioturbosina por tres años a partir de 2016. Posteriormente, acordó con Fulcrum Bioenergy la compra de 90 millones de galones anuales por 10 años a partir de 2019. Por su parte, FedEx y Southwest Airlines firmaron en 2014 la compra de 3 millones de galones anuales con Red Rock Biofuels a suministrarse desde 2017 por ocho años (Kharina y Pavlenko, 2017). Adicionalmente, países líderes han emprendido acciones específicas para fomentar la producción y uso de la bioturbosina.

Estados Unidos, como líder en la producción y prueba de bioturbosinas, mediante la Administración Federal de Aviación (FAA, por sus siglas en inglés), estableció la meta de consumir 3 750 millones de litros de bioturbosina a partir de 2018. En la Unión Europea, Holanda es el único país comprometido con incluir a la bioturbosina en su acuerdo de lograr que 10% de todos los combustibles para el transporte provenga de fuentes renovables. En lo que respecta a Latinoamérica, Brasil destaca en la producción y prueba de bioturbosinas. Actualmente, persigue la meta de poseer una aviación neutral en CO₂ mediante el uso de este biocombustible en vuelos domésticos e internacionales (Boeing/Embraer/FAPESP/UNICAMP, 2013; SENER, 2017).

En México, mediante la Ley de Promoción y Desarrollo de los Bioenergéticos (DOF 2008), el gobierno ha desarrollado políticas para fomentar los diferentes componentes de la cadena de valor del mercado de biocombustibles. En el caso particular de la bioturbosina, debido a que no existe un sector industrial orientado a su producción, se han realizado algunas iniciativas para incentivarla y fomentar el desarrollo de este ramo. Una de ellas fue el Plan de Vuelo hacia los Biocombustibles Sustentables de Aviación en México, proyecto realizado entre 2010 y 2011 por Aeropuertos y Servicios Auxiliares (ASA) en colaboración con The Boeing Company. Éste pretendía revisar la disponibilidad de los elementos de la cadena de valor de biocombustibles e identificar obstáculos y acciones necesarias para el despliegue de esta industria. Como resultado de este esfuerzo, se realizaron los primeros vuelos de demostración con aviones comerciales (SCT, 2012; SENER, 2017).

En 2011, Interjet Airlines realizó un primer vuelo nacional de prueba con bioturbosina a partir de *Jatropha curcas*, al ser considerada ésta como una fuente importante de aceite. Por su parte, Aeroméxico realizó en ese mismo año sus primeros vuelos comerciales internacionales con bioturbosina del mismo insumo

(Gutiérrez-Antonio et al., 2017). Sin embargo, a pesar de que los vuelos fueron exitosos y la bioturbosina se produjo con insumos nacionales, la industria no se desarrolló. Lo anterior se atribuyó a que se aceptaron estimados optimistas de rendimiento del cultivo de *Jatropha curcas* y se apresuraron proyectos cuando aún se carecía de procesos adecuados de investigación y desarrollo (Lang y Hazir-Farouk, 2014; SENER-IMP, 2016).

En cuanto a las metas nacionales, la SENER y la SCT han estimado volúmenes de bioturbosina necesarios para cubrir una demanda futura en el país (SENER, 2017). Al respecto, en la Prospectiva de Energías Renovables 2015 – 2029 (SENER, 2015) se señala que para tener un mercado viable de bioturbosina es necesario cubrir 15% de la demanda de turbosina convencional, esto es, cerca de 700 millones de litros por año en 2020, dato que coincide con lo reportado por la SCT (2012). Por otra parte, el Clúster Bioturbosina del CEMIE-Bio ha estimado los volúmenes de bioturbosina necesario para cubrir porcentajes de demanda en el futuro: 5.5% al 2024 (258 millones de litros) y 7.5% al 2030 (515 millones de litros) (SENER, 2017).

2.5. Rutas de producción

Las rutas de conversión ofrecen diferentes ventajas y desventajas. De manera general, las rutas con materias primas costosas, como las ricas en aceites, involucran bajos costos de procesamiento. En oposición a esto, las materias primas de bajo costo, como la biomasa lignocelulósica, requieren de varias etapas de procesamiento, lo cual incrementa los costos operativos. Por lo tanto, la selección del mejor proceso de producción debe obedecer a la disponibilidad de las materias primas ya que sus costos de producción y transporte afectan a la cadena de suministro, la cual juega un papel importante en la viabilidad del proceso de producción de la bioturbosina (Gutiérrez-Antonio et al., 2017).

2.5.1. Procesos de conversión de aceites

La literatura da cuenta de tres tecnologías de conversión de aceites: el hidroprocesamiento de ácidos grasos y ésteres (HEFA, por sus siglas en inglés), la hidrotermólisis catalítica (CH) y el hidroprocesamiento a turbosina celulósica despolimerizada (HDCJ) (Wang y Tao, 2016a; Wang et al., 2016b; Mawhood et al., 2016; Wei et al., 2019; Han et al., 2020).

La tecnología HEFA es un proceso para pretratar los triglicéridos presentes en aceites de cultivos oleaginosos, aceites reciclados de cocina y grasas animales (Wei et al., 2019). Combina el hidrotratamiento y la isomerización para convertir triglicéridos a hidrocarburos (iso) parafínicos en el rango de la turbosina (Mawhood et al., 2016). Esta tecnología se encuentra en un nivel relativamente alto de madurez y se encuentra comercialmente disponible, siendo las más desplegadas aquellas desarrolladas por Honeywell UOP/Eni (Ecofining™ y UOP Renewable Jet Process™) y Nestlé (NexBTL). Adicionalmente, ha sido

certificada por la ASTM para su uso en mezclas de hasta 50% con turbosina fósil y ha formado parte de la mayoría de los vuelos de demostración con bioturbosina (Mawhood et al., 2016).

Otra ruta de conversión que permite obtener bioturbosina de aceite de algas o semillas oleaginosas es la hidrotermólisis catalítica (CH). Mediante etapas de craqueo, hidrólisis, descarboxilación, isomerización y ciclación los triglicéridos alimentados se convierten en una mezcla de hidrocarburos lineales, ramificados y cíclicos. Esta tecnología, desarrollada por ARA y Blue Sun Energy, ya es comercializada y cuenta con la certificación ASTM que para el uso de bioturbosina en mezclas de hasta 50% con turbosina fósil (Mawhood et al., 2016; Wang y Tao, 2016a; Wei et al., 2019; ARA, 2020).

La tercera ruta mencionada previamente es el hidrotratamiento a turbosina celulósica despolimerizada (HDCJ), desarrollada por KiOR para convertir bio-aceites de biomasa lignocelulósica pirolizada a gasolina, diésel y turbosina renovables. Esta ruta es representada por un rango diverso de tecnologías de conversión basadas en procesos de pirólisis y licuefacción hidrotérmica. Por licuefacción, la biomasa lignocelulósica húmeda es convertida a bio-aceites con bajo contenido de oxígeno, mientras que por pirólisis la biomasa lignocelulósica seca es convertida a bio-aceites con alto contenido de oxígeno. En ambos casos, la conversión se logra vía catálisis hidrotérmica y el bio-aceite se reforma con hidrógeno. Sin embargo, el consumo de hidrógeno es elevado, así como los requerimientos de desoxigenación. Adicionalmente, los catalizadores empleados tienen corta duración y se logran bajos rendimientos de hidrocarburos (Wang y Tao, 2016a; Mawhood et al., 2016; Wei et al., 2019).

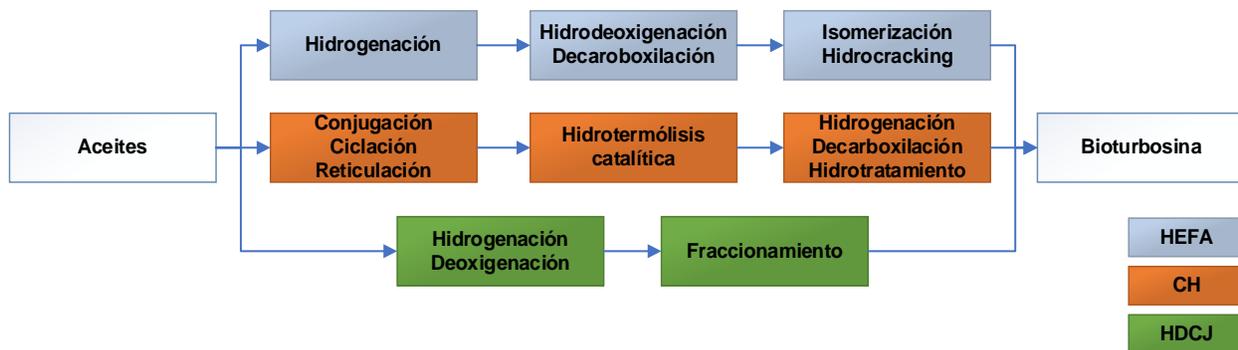


Figura 2.13. Rutas de producción de bioturbosina a partir de aceites (Wang y Tao, 2016a; Wei et al., 2019).

A diferencia del proceso HDCJ, el cual presenta desventajas en su consumo de hidrógeno y requerimientos de desoxigenación, las tecnologías HEFA y CH muestran inconvenientes en la disponibilidad de la materia prima, particularmente tratándose de cultivos oleaginosos no comestibles y, a pesar de que estos procesos involucran bajos costos de transformación de los insumos, éstos últimos son costosos (Gutiérrez-Antonio et al., 2017). Asimismo, este tipo de tecnologías no debe considerarse un remedio en su totalidad pues su

penetración en el mercado está restringida por la limitada disponibilidad de la materia prima (Mawhood et al., 2016). A este respecto, se presenta una escasez de tierras de cultivo para esta clase de insumos y, de estar disponibles, compiten con las tierras destinadas a cultivos alimenticios. Particularmente en el caso de los cultivos de *Jatropha curcas*, los cuales han sido ampliamente utilizados en la producción de bioturbosina, aunque tienen el potencial de crecer en diversas condiciones agroclimáticas se acompañan de variaciones en parámetros importantes como el rendimiento de las semillas, el contenido de aceite y los requerimientos nutrimentales, lo que afecta de manera crítica la viabilidad económica de las plantaciones (Sankpal y Naikwade, 2013; Datta et al., 2019). Sankpal y Naikwade (2013) reportan, adicionalmente, que las altas densidades de plantación sólo son posibles bajo condiciones de suelo y riego adecuadas, mientras que en los cultivos de temporal la densidad de las plantaciones es menor y, por lo tanto, económicamente no viable. De hecho, Kesava-Rao et al. (2012) señala en su estudio que, contrario a lo que se cree, bajo condiciones favorables de suelo y humedad, las plantaciones de *Jatropha curcas* pueden requerir largas cantidades de agua para lograr altos rendimientos. A estas desventajas se suman los largos períodos de gestación y maduración, lo cual provoca incertidumbres en el mercado de tales cultivos significando un obstáculo para los agricultores en cuanto a la labranza (Sankpal y Naikwade, 2013).

2.5.2. Procesos de conversión de alcoholes

Como productos intermediarios de un proceso que parte de materia prima renovable, los alcoholes de cadena corta y larga pueden ser convertidos a bioturbosina a través de la ruta *alcohol-to-jet* (ATJ) (Wang y Tao, 2016a; Wei et al., 2019; Gutiérrez-Antonio et al., 2017). El núcleo del proceso ATJ es un concepto desarrollado para cerrar la brecha entre los alcoholes que pueden producirse fácilmente a partir de recursos renovables y los combustibles de hidrocarburos de alta calidad necesarios en las turbinas de aviones. Este proceso se basa en tres reacciones catalíticas: la deshidratación del alcohol, la oligomerización de olefinas y la hidrogenación, seguida por la separación del producto parafínico sintético en el rango del queroseno, siendo utilizados los cortes residuales como productos en el orden de las gasolinas y el diésel (Geleynse et al., 2018).

Debido a la química de los procesos de deshidratación y oligomerización, los alcoholes de cadena larga tienen un rendimiento teórico alto a lo largo de la ruta ATJ aunque el máximo rendimiento teórico de carbono sea idéntico. La química de la oligomerización difiere con los alcoholes de cadena larga que requieren un bajo grado de oligomerización, resultando en bajos costos de este proceso. En contraste, los alcoholes de cadena corta tienen la ventaja de lograr una distribución más uniforme del número de carbonos en el producto final, permitiendo que el producto resultante tenga una curva de destilación más suave y sea más parecido al combustible convencional obtenido del petróleo, el cual es una mezcla compleja (Geleynse et al., 2018). A este respecto, los alcoholes de cadena corta como el etanol, el n-butanol y el isobutanol han sido de particular interés como materias primas y pueden ser producidos a partir de biomasa o desperdicios. El primer combustible renovable de aviación aprobado por la norma ASTM D7566 fue la bioturbosina

derivada de isobutanol, permitiendo mezclas de hasta 30% con turbosina convencional. Por otro lado, se ha aprobado recientemente el etanol como materia prima permitiendo que la bioturbosina producida a partir de él pueda mezclarse con la turbosina convencional hasta en un 50% (Saavedra-Lopez et al., 2019).

Diversas compañías han trabajado en el desarrollo del proceso ATJ, siendo liderado este esfuerzo por Gevo Inc. y LanzaTech. Por un lado, Gevo Inc. se ha asociado con Alaska Airlines para un vuelo de demostración con bioturbosina obtenida por ATJ de alcohol derivado de azúcar de maíz, y con el consorcio Northwest Advanced Renewables Alliance (NARA) para un vuelo con bioturbosina de alcohol de azúcar celulósica. Por otro lado, LanzaTech recientemente ha demostrado con éxito la producción de bioturbosina de etanol obtenido por fermentación convencional de azúcares y fermentación de gas, asociándose con la aerolínea Virgin Atlantic y Pacific Northwest National Laboratory (Geleynse et al., 2018).

Es importante destacar la ventaja de utilizar alcoholes como plataforma para la producción de bioturbosina ya que en el marco de una biorrefinería integrada es posible obtener naftas, gasolina, diésel (Santos et al., 2018; Wang y Tao, 2016a; Kaltschmitt y Neuling, 2018), entre otros productos de valor agregado. En el caso particular del etanol, su máximo uso en la mayoría de los vehículos impulsados por gasolina es en mezcla de 10 a 15%, lo cual crea una barrera para lograr su penetración en el mercado como aditivo para gasolinas. Lo anterior, acoplado a los avances en la eficiencia de producción y diversificación de la materia prima, resultaría en una producción excedente de etanol a precios competitivos y disponible para la producción de un amplio rango de combustibles y químicos de plataforma. Por lo tanto, su transformación en bioturbosina presenta un área de oportunidad para lograr una mayor rentabilidad del alcohol (Wang y Tao, 2016a; Saavedra-Lopez et al., 2019).

Los monómeros producidos a gran escala en la industria de polímeros tales como el etileno, propileno, butadieno, 1-butileno e isobutileno han sido producidos a través de la deshidratación del etanol, el butanol y el isobutanol (Figura 2.14). Particularmente valiosa es la producción de etileno pues predomina en el mercado de petroquímicos para la producción de polietileno, óxido de etileno, acetato de vinilo, acetaldehído (Sengupta y Pike, 2013), por lo que el desplazamiento de su obtención vía deshidratación del etanol utilizando grandes cantidades de insumos renovables supondría un avance en materia de sustentabilidad (Isikgor y Becer, 2015; Takkellapati et al., 2018). De igual manera, a partir del etanol es posible la producción de hidrógeno, gas de síntesis, calor y electricidad (Pinheiro-Lima y Policastro-Natalense, 2012; García-Labiano et al., 2018).

Los alcoholes pueden producirse mediante diferentes rutas de conversión, pero cada una comienza con diferentes biomásas. Éstas incluyen azúcares fermentables tales como los provenientes de la caña de azúcar y la remolacha, y los almidones hidrolizados de trigo y maíz (Wang et al., 2016b). Sin embargo, al ser cultivos alimenticios se crea un conflicto con este sector (Gutiérrez-Antonio et al., 2017). Por otro lado, la obtención de alcoholes también es posible mediante la fermentación de polisacáridos hidrolizados de la biomasa lignocelulósica (Figura 2.15) (Wang et al., 2016b).

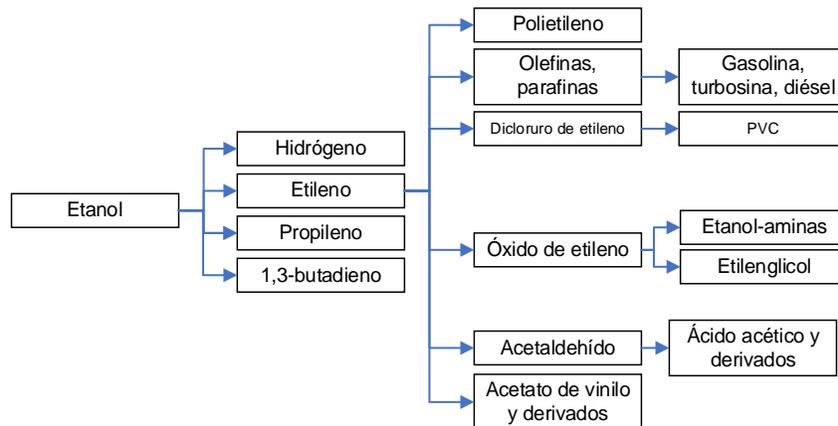


Figura 2.14. Etanol como químico de plataforma (Ayude et al., 2019; Pinheiro-Lima y Policastro-Natalense, 2012; Sengupta y Pike, 2013).

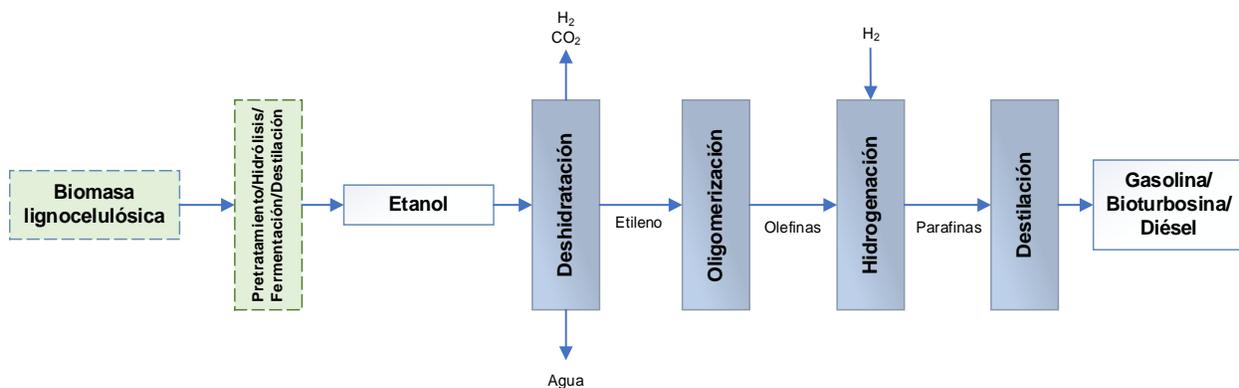


Figura 2.15. Proceso ATJ a partir de etanol biomasa lignocelulósica (Wang y Tao, 2016a).

2.6. Materia prima

Las diversas composiciones de la gran variedad de bioturbosinas se deben a la diferencia en las materias primas utilizadas, así como del proceso al que son sometidas (Zhang, et al., 2016). En este sentido, estos biocombustibles se clasifican, según el tipo de biomasa de origen, en tres diferentes categorías: de primera generación, los cuales se derivan de cultivos alimenticios tales como trigo y maíz. Estos no son populares pues compiten con el uso de tierra y con la dieta humana (Wei et al., 2019). Por otra parte, los biocombustibles de segunda generación se producen a partir de cultivos oleaginosos no comestibles y biomasa lignocelulósica. Aunque esta generación supera los inconvenientes de la primera, se requieren más etapas para producir biocombustibles a un precio competitivo, objetivo que se ha perseguido en los

últimos años acudiendo a procesos térmicos, biológicos, enzimáticos y químicos (Alalwana et al., 2019; Wei et al., 2019). Finalmente, las bioturbosinas de tercera generación se basan en aceite de algas las cuales ocupan menos territorio de cultivo que muchas otras biomásas (Wei et al., 2019). No obstante, estos insumos son costosos y el biocombustible producido es menos estable que el obtenido de otras fuentes pues el aceite generado por las algas, aunque abundante, es altamente insaturado y, en consecuencia, más volátil y propenso a degradarse a altas temperaturas (Alalwana et al., 2019). Una descripción más amplia la proporcionan Doliente et al. (2020) en la Tabla 2.2.

Tabla 2.2. Materia prima para combustible de aviación (Doliente et al., 2020).

Primera generación	Segunda generación	Tercera generación
Semillas y cultivos oleaginosos <ul style="list-style-type: none"> • Camelina • Aceite de palma • Girasol • Soya • Colza Cultivos ricos en azúcar y almidones <ul style="list-style-type: none"> • Maíz • Trigo • Caña de azúcar • Remolacha azucarera 	Cultivos energéticos de oleaginosas <ul style="list-style-type: none"> • <i>Jatropha curcas</i> • Ricino Cultivos energéticos de pastos <ul style="list-style-type: none"> • Varilla • Miscanthus Cultivos dendroenergéticos <ul style="list-style-type: none"> • Álamo • Sauce • Eucalipto Residuos agrícolas y forestales <ul style="list-style-type: none"> • Rastrojo de maíz • Bagazo de caña • Residuos de extracción de madera Residuos alimentarios y municipales <ul style="list-style-type: none"> • Aceite de cocina usado • Grasas animales • Residuos sólidos urbanos 	Algas <ul style="list-style-type: none"> • Microalgas

En los últimos años, el interés por los biocombustibles de segunda generación ha aumentado pues representa una alternativa sustentable frente a aquellos biocombustibles cuyas materias primas compiten contra las necesidades alimentarias de una determinada región. En este sentido, la biomasa de partida ha sido clasificada en dos amplias categorías: (Lang y Hazir-Farouk, 2014; Kandaramath-Hari et al., 2015; Wang et al., 2016b):

- Biomasa oleaginosa, proveniente de cultivos no alimenticios de *Jatropha curcas* y semillas de ricina, y de aceites residuales.

- Biomasa lignocelulósica, la cual incluye residuos agrícolas de cultivos de maíz, sorgo, trigo, caña de azúcar, entre otros, y de residuos forestales, ambos ricos en carbono y azúcares fermentables.

Debido a su extensa producción, trabajos recientes han orientado su atención a la biomasa de residuos lignocelulósicos, considerados como la alternativa más apropiada a largo plazo, y actualmente algunas investigaciones se están enfocando a la síntesis de hidrocarburos de bioturbosina a partir de compuestos derivados de la plataforma lignocelulósica (Wei, et al., 2019).

2.6.1. Biomasa lignocelulósica

La biomasa lignocelulósica es el material biorrenovable más abundante en el planeta. Consiste en una matriz compleja, principalmente de polisacáridos, polímeros fenólicos y proteínas que constituyen la parte esencial de las paredes celulares de plantas. Esta biomasa posee una estructura espacial compleja en la cual la celulosa (un carbohidrato polimérico) se encuentra envuelta por una densa estructura formada por hemicelulosa (otro carbohidrato polimérico) y lignina (un compuesto aromático) (Figura 2.16). Otras partes que se encuentran en menor proporción son cenizas y componentes extractivos (Yousuf et al., 2020).

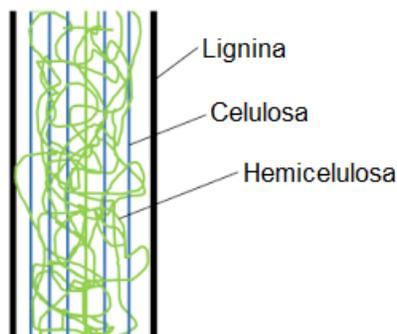


Figura 2.16. Estructura lignocelulósica (Rudolfsson, 2016).

En esta estructura, los carbohidratos constituyen el 70% del peso seco de la biomasa lignocelulósica (Tabla 2.3) y representan la materia prima para la mayoría de los bio-bloques más prometedores e intermediarios químicos, independientemente de la tecnología de conversión adoptada. Por otro lado, la lignina constituye cerca del 25% de su peso y es por mucho el recurso natural más importante para la obtención de compuestos aromáticos además de ser un biocombustible sólido (Yousuf et al., 2020).

Recientemente, algunas investigaciones han enfocado su atención a la síntesis de bioturbosina con compuestos derivados de la plataforma lignocelulósica, considerando esta biomasa como la alternativa

más apropiada a largo plazo debido a su amplia producción, su bajo costo y su falta de competencia con los cultivos alimenticios. No obstante, requiere varias etapas de procesamiento lo cual incrementa los costos de la operación (Gutiérrez-Antonio et al., 2017; Wei et al., 2019). Cabe destacar que, a diferencia de la biomasa de cultivos oleaginosos, la biomasa de residuos lignocelulósicos no solamente se encuentra disponible en virtud de ser un subproducto de cultivos agrícolas, sino que carece de la necesidad de agua, nutrientes, tiempos de maduración y mano de obra adicional que requieren los cultivos oleaginosos, como lo dan a conocer Kesava-Rao et al. (2012), Sankpal y Naikwade (2013), Mawhood et al. (2016) y Datta et al. (2019).

Tabla 2.3. Composición de diversas biomásas lignocelulósicas (Tayyab et al., 2017).

	%Celulosa	%Hemicelulosa	%Lignina	%Cenizas
Paja de trigo	33-38	26-32	17-19	3.74
Paja de arroz	28-36	23-28	12-14	19.8
Bagazo de caña	42-48	19-25	20-42	-
Rastrojo de maíz	38-40	24-26	7-19	6.8
Bambú	39.80	19.49	20.81	1.21
Haya	45	33	20	0.2
Álamo	49	24	20	1

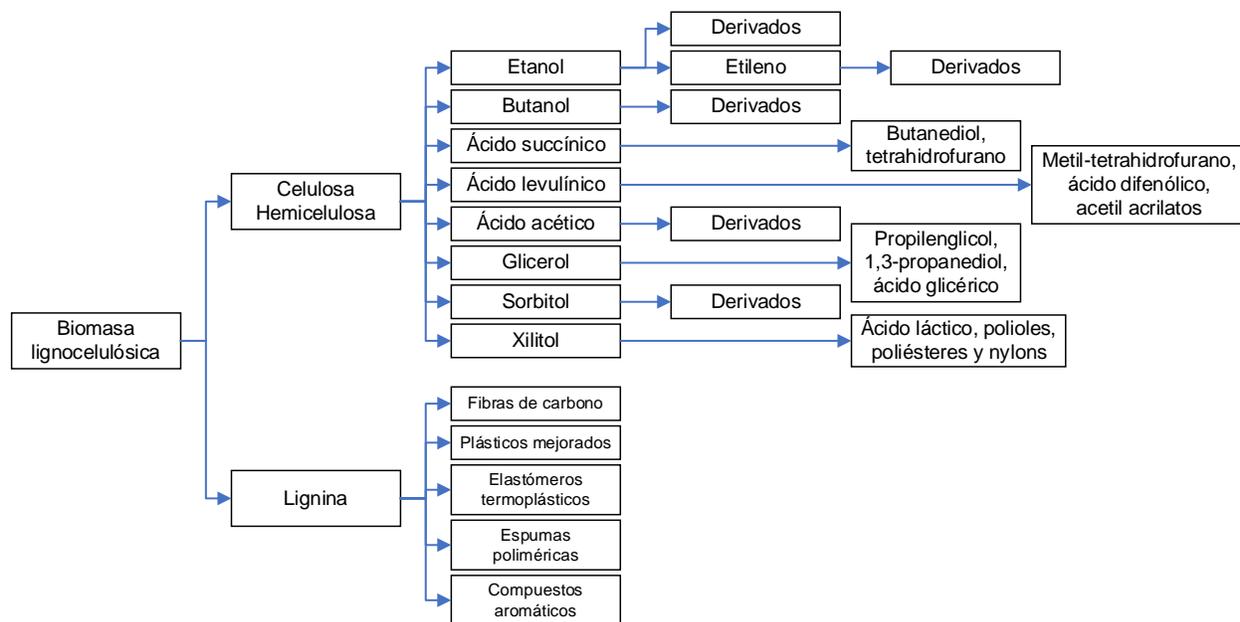


Figura 2.17. Plataforma lignocelulósica (Sengupta y Pike, 2013; Santos et al., 2018; Takkellapati et al., 2018; Kohli et al., 2019).

Es conveniente acentuar el papel de la biomasa lignocelulósica bajo el enfoque de una biorrefinería integrada pues el proceso del cual es insumo no se restringe a la producción de alcohol como producto intermediario hacia la bioturbosina. En virtud de los polisacáridos presentes en la materia lignocelulósica como pentosas y hexosas, es posible diversificar la matriz de químicos de plataforma tales como furfural, hidroximetilfurfural (HMF), ácidos acético, succínico, levulínico y láctico, sorbitol y xilitol, entre otros (Figura 2.17) (Sengupta y Pike, 2013; Santos et al., 2018; Takkellapati et al., 2018; Kohli et al., 2019). Adicionalmente, se puede aprovechar la lignina en sistemas de cogeneración (Santos et al., 2018) y en la obtención de productos de alto valor como fibras de carbón, plásticos de ingeniería, elastómeros termoplásticos, espumas poliméricas, membranas y una variedad de químicos aromáticos (Takkellapati et al., 2018).

Aunque diversas reseñas en la literatura han dado cuenta de la utilidad de la lignina en la producción de bioturbosina (Gutiérrez-Antonio et al., 2017; Wei et al., 2019; Wang y Tao, 2016a), las hexosas y pentosas resultantes de la hidrólisis de la celulosa y hemicelulosa, respectivamente, son fermentables y, por lo tanto, útiles en la producción de alcoholes requeridos en el proceso ATJ (Wang et al., 2016b; Wei et al., 2019; SENER, 2017).

2.6.2. Producción de biomasa lignocelulósica en México

Los múltiples climas y suelos que posee México permiten el desarrollo de una gran variedad de cultivos. Entre los principales se encuentran el maíz, el frijol, el trigo, el arroz, el sorgo, la caña de azúcar y las oleaginosas. Sin embargo, las actividades agropecuarias y agroindustriales involucradas dan origen a un volumen importante de residuos (SAGARPA, 2015). En su *Plan de Manejo de Residuos generados en Actividades Agrícolas*, SAGARPA (2015) presenta un estimado de la cantidad de residuos generados durante las cosechas haciendo uso de los coeficientes de generación de residuos (Tabla 2.4). Por otro lado, el Servicio de Información Agroalimentaria y Pesquera (SIAP) reporta que, durante 2018, se produjeron 56 841 522 ton y 44 633 901 ton de caña de azúcar y maíz grano, respectivamente. Atendiendo a los coeficientes de generación, se estima una generación de residuos de 56 841 522 ton y 48 204 613 ton de bagazo de caña y rastrojo de maíz, respectivamente, siendo éstas dos las biomásas más abundantes en México, como se aprecia en la Figura 2.18.

Tabla 2.4. Coeficientes de generación de residuos (SAGARPA, 2015).

Cultivo	Coefficiente (kg residuo/kg producto cosechado)
Maíz	1.08
Frijol	1.38
Sorgo grano	1.01
Trigo	0.9691
Caña de azúcar	1.0

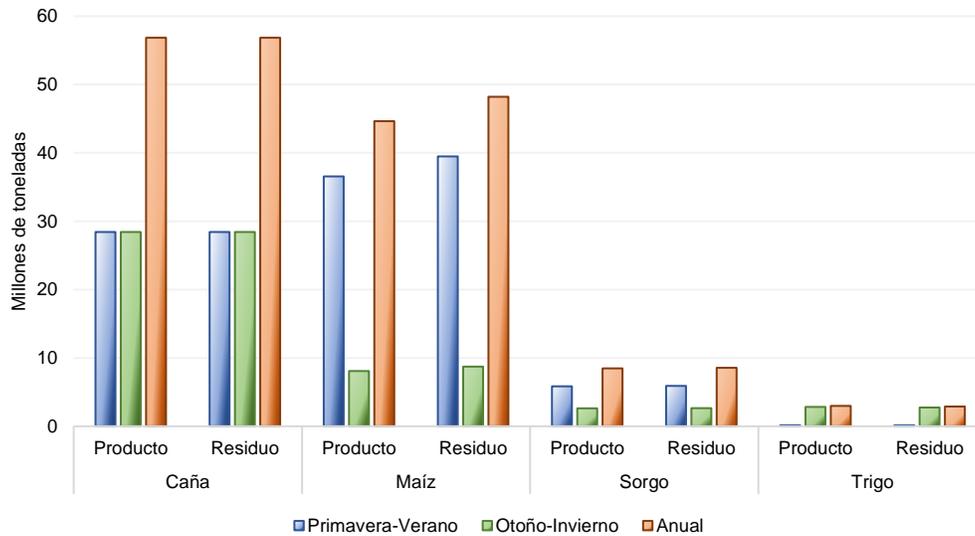


Figura 2.18. Producción de grano/caña y sus residuos durante 2018 (SAGARPA, 2015; SIAP, 2020).

Uno de los retos críticos en la operación de las cadenas de suministro de biocombustibles es la naturaleza temporal y la variabilidad anual del suministro de biomasa. La mayoría de las fuentes de biomasa son de materia vegetal, la cual necesita ser plantada, cultivada y cosechada atravesando por un ciclo de crecimiento. Los residuos de cultivos se recogen generalmente después de la cosecha de las plantaciones agrícolas. Adicionalmente, se reporta que el tiempo y la frecuencia de la cosecha puede afectar los rendimientos de cultivos energéticos, por lo que sería necesario planificar y programar cuidadosamente la producción para garantizar la cantidad y calidad del suministro de biomasa (Yue et al., 2014). A este respecto, la Figura 2.18 reporta, de igual manera, la temporalidad de los principales cultivos en México.

2.7. Producción de etanol a partir de biomasa lignocelulósica

El esquema general de producción de etanol a partir de biomasa involucra cuatro etapas (Figura 2.19): el pretratamiento de la biomasa, para descomponer las paredes celulares en celulosa y hemicelulosa, y eliminar la lignina; la hidrólisis (o sacarificación) de la biomasa; la fermentación de los monosacáridos producidos (pentosas y hexosas) a etanol por la acción de levaduras, bacterias u otros organismos apropiados; y la purificación del etanol (Faik, 2013). Como se ha señalado anteriormente, la lignina de la biomasa puede ser quemada para proveer de calor y electricidad al proceso o ser convertida en productos con valor agregado (Wyman, 2017).

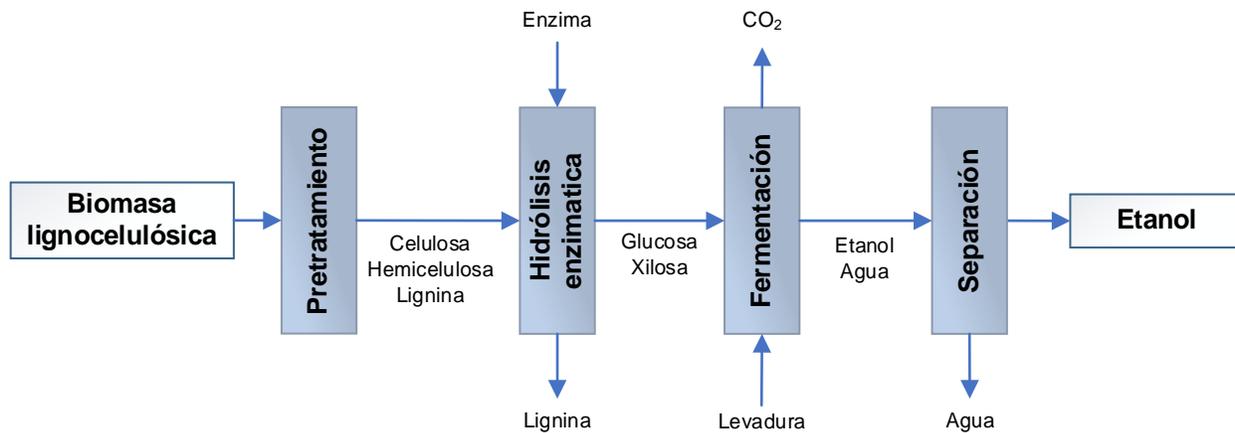


Figura 2.19. Proceso de conversión de biomasa a etanol (Faik, 2013; Bajpai, 2018).

2.7.1. Pretratamiento

La etapa de pretratamiento es crucial para la conversión bioquímica de la biomasa lignocelulósica. En virtud de la resistencia que la lignina ofrece a ataques microbianos y de la fuerza de la que provee a la planta, es el material más difícil de procesar. Asimismo, mantiene unida a la celulosa y hemicelulosa en la estructura lignocelulósica. Por lo tanto, la acción del pretratamiento permite abrir la biomasa por degradación de la lignina (Figura 2.20), exponiendo a la celulosa y hemicelulosa, y haciéndolas más accesibles a la acción de las enzimas que convierten los carbohidratos poliméricos en azúcares fermentables (Harmsen et al., 2010; Bajpai, 2018).

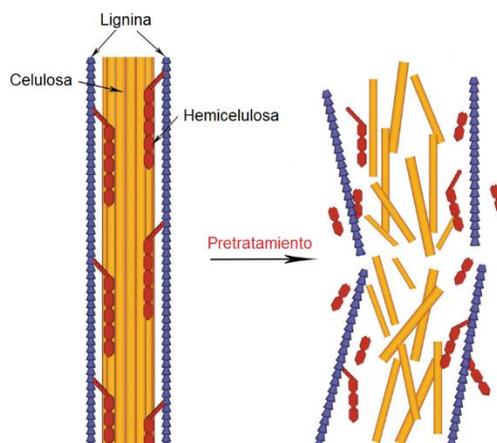


Figura 2.20. Acción del pretratamiento sobre la estructura lignocelulósica (Ceballos, 2018).

Se han desarrollado numerosos pretratamientos con el objetivo de liberar de manera efectiva los carbohidratos de la materia prima lignocelulósica. Estos pretratamientos se agrupan en cuatro categorías: físicos, químicos, fisicoquímicos y biológicos (Faik, 2013; Ceballos, 2018).

Los pretratamientos físicos no incluyen agentes químicos y su objetivo principal es incrementar el área superficial, así como el tamaño de los poros de la biomasa. Usualmente, los pretratamientos físicos también disminuyen la cristalinidad de la celulosa y el nivel de polimerización. Estos métodos incluyen la conminución mecánica y la extrusión. Por sí mismos, los pretratamientos físicos no son efectivos frente a otros métodos y sus costos son altos. Se les encuentra típicamente combinados con pretratamientos químicos para mejorar la eficiencia de deconstrucción (Ceballos, 2018).

Por su parte, los pretratamientos químicos se orientan a la ruptura y remoción de la lignina y la hemicelulosa de la matriz lignocelulósica. Algunos pretratamientos son capaces de quebrantar la estructura cristalina de la celulosa. Los pretratamientos químicos incluyen métodos ácidos, alcalinos, de delignificación oxidativa y con solventes ácidos orgánicos. En general, los pretratamientos químicos son altamente selectivos para materias primas específicas. El lavado con ácido es el más común de todos. Involucra un lavado de la materia prima con ácido concentrado o diluido a temperaturas entre 130 y 210 °C. Esto ocasiona la ruptura de la estructura de la mayoría de los materiales lignocelulósicos. Una de las principales acciones de este pretratamiento ácido es la degradación de la hemicelulosa a xilanos. Adicionalmente, se libera celulosa haciéndola más accesible a la acción de las celulasas y otras enzimas degradantes de la celulosa. El ácido más comúnmente utilizado es el ácido sulfúrico, el cual ha sido utilizado en el pretratamiento de una amplia gama de materiales lignocelulósicos (Ceballos, 2018; Wymann et al., 2009; Digman et al., 2010; Du et al., 2010; Shuai et al., 2010; Jung et al., 2013). Acerca del pretratamiento con ácido sulfúrico diluido, Moreno et al. (2019) y Bajpai (2016) mencionan que ha sido exitosamente aplicado a residuos agrícolas y ampliamente utilizado en la industria pues muestra poca corrosión en los equipos, no existe la necesidad de ser recuperado y proporciona altos rendimientos de solubilización de hemicelulosas lo que permite que, en la hidrólisis, las celulosas sean más accesibles.

Los pretratamientos fisicoquímicos presentan condiciones y compuestos que tienen como objetivo modificar tanto las propiedades físicas como químicas de la biomasa. Estos incluyen la explosión de vapor, el agua caliente, la irradiación por microondas, la explosión con CO₂ y la explosión de fibras con amoníaco (AFEX). El pretratamiento con explosión de vapor es el más estudiado ampliamente y se ha empleado de manera común como el método fisicoquímico para cualquier material lignocelulósico (Ceballos, 2018; Chandra et al., 2007; Balat, 2011; Wanderley et al., 2013; Singha et al., 2015). Involucra el calentamiento de la biomasa a altas temperaturas y presiones seguido de un rápido descenso en la presión (explosión). En particular, la explosión de vapor emplea vapor saturado a altas presiones, de 0.7 a 4.8 MPa, de 30 segundos hasta 20 minutos y a temperaturas entre 160 y 260 °C. Originalmente se pensaba que el mecanismo de trabajo de este pretratamiento se orientaba a las fuerzas mecánicas y efectos químicos; sin

embargo, ahora se sabe que los efectos químicos son el principal modo de acción (Ceballos, 2018; Faik, 2013). El mayor cambio durante la explosión de vapor es la hidrólisis de hemicelulosas. Sin embargo, se han reportado otros cambios tales como la modificación y degradación de la lignina, el incremento de la cristalinidad y la disminución del grado de polimerización de la celulosa (Ceballos, 2018; Jeoh, 1998; Ramos, 2003; Garmakhany et al., 2013). Moreno et al. (2019) mencionan que la explosión de vapor ha sido extensamente utilizada en el pretratamiento de biomasa lignocelulósica, particularmente bagazo de caña de azúcar, pajas de trigo y maíz, y pastos. Asimismo, destacan su bajo impacto ambiental, reducida inversión de capital y el hecho de no requerir la adición de un catalizador.

Tabla 2.5. Ventajas y desventajas de las tecnologías de pretratamiento (Tian y Lee, 2017).

Método de pretratamiento	Ventaja	Desventaja	
Físicos	Reducen cristalinidad de celulosa	Elevado consumo energético y no rentable	
Químicos	Ácido	Mejora acceso enzimático a celulosa; solubiliza hemicelulosa y lignina	Formación de inhibidores con ácido concentrado
	Alcalino	Aumento de digestibilidad de celulosa	Largos tiempos de residencia
	Ozono	Remoción de lignina; mejora susceptibilidad de celulosa a condiciones extremas; sin remoción de solvente	No rentable
	Solvente orgánico	Causa hidrólisis de hemicelulosa y lignina	Necesidad de reciclar solventes. Costos elevados
	Líquido iónico	Ruptura de estructura lignocelulósica; limitada formación de inhibidores	Necesidad de remover y reciclar líquidos iónicos
Fisicoquímicos	Explosión de vapor	Transformación de lignina y solubilización de hemicelulosa	Formación de inhibidores
	AFEX	Incremento de digestibilidad	Ineficiente para biomasa con alto contenido de lignina
	Explosión con CO ₂	Ruptura de estructura de celulosa y hemicelulosa	Sin efecto sobre la lignina
Biológicos	Reducidos costos capitales, sin subproductos contaminantes ni necesidad de recuperación	Elevados tiempos de residencia, elevadas pérdidas de azúcares	

Los pretratamientos físicos, químicos y fisicoquímicos requieren del uso subsecuente de enzimas para degradar la celulosa y hemicelulosa antes de la fermentación. En el caso de los pretratamientos biológicos, los microorganismos se usan directamente para degradar la estructura lignocelulósica e iniciar la fermentación al mismo tiempo. Como resultado, se produce lactato, etanol, acetato, hidrógeno y CO₂ (Faik, 2013). En general, estos métodos ofrecen bajos costos capitales y consumos de energía, y no requiere de químicos contaminantes y condiciones extremas. Sin embargo, las bajas tasas de hidrólisis y tiempos largos de pretratamiento son las mayores desventajas de esta tecnología. Más aún, cada pretratamiento biológico es específico para cada materia prima; no hay un pretratamiento biológico general que trabaje eficientemente con todos los tipos de material lignocelulósico (Ceballos, 2018).

Las categorías presentadas brevemente arriba pueden combinarse en dos o más pretratamientos para incorporar un resultado más eficiente. Asimismo, es altamente deseado cualquier pretratamiento que procure el mínimo uso de energía, químicos y catalizador, que tenga el menor impacto ambiental, mayor recuperación de azúcares de la porción de hemicelulosa y que limite la producción de inhibidores de la fermentación (Faik, 2013). Tian y Lee (2017) abundan sobre las ventajas y desventajas de cada tipo de pretratamiento en la Tabla 2.5.

2.7.2. Hidrólisis

Como se ha mencionado, el pretratamiento es un paso vital seguido de la hidrólisis y la fermentación de la biomasa pretratada. La hidrólisis de los polisacáridos involucra el rompimiento de las cadenas de carbohidratos para producir azúcares simples. En el caso particular de la celulosa y hemicelulosa, se produce glucosa y xilosa, respectivamente. De manera típica, esto se realiza cargando el reactor inicialmente hasta con 30% (w/v) de sólidos para obtener un lodo con las concentraciones más altas de glucosa. A cargas superiores al 30% no sólo no se observan cambios en la eficiencia de conversión de celulosa, sino que las partículas pierden lubricación, por lo que la mezcla deja de ser un lodo (Modenbach y Nokes, 2013). Asimismo, se opera con cargas enzimáticas entre 10 y 40 FPU/g celulosa, de 48 a 96 horas y a temperaturas óptimas entre 50 y 55 °C (Loow et al., 2016; Kou et al., 2013; Souza-Aguiar et al., 2013; Zhu et al., 2005).

Para hidrolizar la celulosa, en principio, pueden emplearse enzimas o químicos. Sin embargo, la tendencia actual se orienta a la hidrólisis enzimática debido a su factibilidad, mientras que la hidrólisis química requiere de soluciones con altas concentraciones de químicos (ácidos, álcalis o sales), lo cual no es apropiado para el crecimiento de los microorganismos fermentantes (An-Tran et al., 2019). Adicionalmente, la popularidad de la hidrólisis enzimática se debe su menor impacto ambiental y alta selectividad durante la sacarificación. De ella, la glucosa y la xilosa son los principales productos en el hidrolizado (Zhang, 2020).

Las enzimas celulasas producidas por hongos filamentosos como *Aspergillus nidulans*, *Aspergillus niger*, *Penicillium* spp. y *Trichoderma reesei* dominan en las biorrefinerías comerciales, siendo liderado el

mercado por Novozymes®. Los costos de las celulasas son altos. A este respecto, Wang et al. (2014) y Liu et al. (2016) reportan un costo de 0.507 USD/kg de enzima. Por otro lado, Klein-Marcuschamer et al. (2012) presentan costos entre 0.68 y 1.47 USD/gal etanol celulósico. Para contrarrestar el efecto del costo de la enzima, se ha estimulado el desarrollo de métodos para reciclarlas durante la hidrólisis. La inclusión de enzimas accesorias de la hemicelulosa como las endoxilanasas, xilosidasas y exoxilanasas contribuyen a mejorar la eficiencia de la hidrólisis enzimática y permiten reducir la carga enzimática y sus costos (Zhang, 2020).

2.7.3. Fermentación

Los azúcares en el hidrolizado se convierten en etanol vía fermentación utilizando microorganismos tales como las levaduras. La habilidad de las levaduras para producir etanol depende del hidrolizado lignocelulósico, su cepa y las condiciones de fermentación (temperatura, pH, aeración y medio nutritivo). Para uso en la producción industrial de etanol, los microorganismos (principalmente levaduras) deben ser termotolerantes y con una actividad fermentativa elevada para carbohidratos simples como glucosa y xilosa. También deben ser resistentes al estrés del medio, incluyendo inhibidores de la fermentación, pH ácido, niveles de azúcar elevados al inicio de la fermentación y altas temperaturas que prevengan la contaminación microbiológica. Asimismo, deben ser capaces de crecer en diversos sustratos lignocelulósicos con altas tasas de desarrollo (Zhang, 2020).

La fermentación encuentra sus más altas eficiencias entre 28 y 35 °C. Más aún, algunos productos intermedios también resisten el crecimiento de microorganismos. Es en este intervalo de temperaturas donde diversos microorganismos ofrecen su máxima productividad, entre los que se mencionan *E. coli*, *Z. mobilis*, *Saccharomyces cerevisiae* y *Pichia stipitis*. *S. cerevisiae* se ha convertido en la elección favorable como levadura para fermentar soluciones de azúcares a etanol. Gracias a su tolerancia a las altas concentraciones de etanol y materiales inhibidores, *S. cerevisiae* no es sólo la levadura tradicional sino también la más popular en producción de etanol (An-Tran et al., 2019).

2.7.4. Separación

Después de la fermentación, el caldo que se obtiene como producto se somete a separación con el objetivo de obtener etanol con una pureza mayor a 99.5% (w/w). Este etanol de alta pureza es, entonces, utilizado como materia prima en el proceso ATJ para mejorar las propiedades fisicoquímicas de la bioturbosina (Han et al., 2020; Wang et al., 2016b). No obstante, la purificación del etanol se ve limitada por dos barreras: por un lado, el alcohol en el caldo de fermentación se encuentra altamente diluido a composiciones entre 5 y 10% (wt); por otro lado, la mezcla etanol/agua presenta un azeótropo para una composición de etanol de alrededor del 96%. Para vencer estas limitaciones y lograr la pureza deseada, se han propuesto algunos procesos que incluyen la pervaporación, el *gas stripping*, la fermentación a vacío, la adsorción y la destilación extractiva (Conde-Mejía et al., 2016; Zentou et al., 2019).

La secuencia convencional de destilación extractiva se muestra en la Figura 2.21. La primera columna es la preconcentradora y tiene la función de separar el agua en la corriente de fondos y una mezcla cercana al azeótropo en el domo. El destilado del preconcentrador y el solvente escogido para la separación se alimentan a la segunda columna, conocida como columna extractiva. Para un azeótropo de ebullición mínima, como lo es la mezcla etanol/agua, el solvente con una volatilidad menor que los componentes clave se añade etapas arriba a la etapa de alimentación. Éste fluye hacia abajo en fase líquida con pérdidas mínimas en la fase vapor. El etanol, con la pureza deseada, se recupera como destilado y la mezcla solvente/agua se obtiene como producto de fondos para ser transferida a la columna de recuperación de solvente de la cual éste sale producto de fondos (Errico y Rong, 2012).

En cuanto a la elección del solvente, mucho se ha recomendado el uso de glicerol como agente extractante en virtud de que combina las ventajas del agua (baja toxicidad, bajo precio, amplia disponibilidad, renovabilidad) y de líquidos iónicos (punto de ebullición elevado, baja presión de vapor, baja solubilidad en CO₂ y elevado costo de los líquidos iónicos). Adicionalmente, tiene un bajo impacto ambiental por lo cual contribuye a aumentar el portafolio de solventes verdes (Gu y Jerome, 2010; Conde-Mejía et al., 2016).

La producción de etanol lignocelulósico es aún poco rentable y es complicado predecir cuándo se reducirá su costo al nivel del etanol de biomasa de primera generación. Deben producirse reducciones drásticas de los costos capitales y operativos en el proceso global de conversión de biomasa lignocelulósica a bioturbosina, y en el cual son responsables en mayor parte las etapas de hidrólisis enzimática, fermentación y destilación (Zhang, 2020). Esto representa un área de oportunidad y, en este sentido, la intensificación de procesos juega un papel importante con miras no sólo a la reducción de costos, sino al ahorro energético y a la disminución del impacto ambiental inherente al proceso.

2.8. Intensificación de procesos

El concepto de intensificación de procesos abarca un conjunto de prácticas dirigidas al desarrollo de tecnologías más seguras, de menor tamaño, limpias y energéticamente eficientes. En concreto, estas prácticas consisten en la reducción del número de equipos por medio de la integración de diversos dispositivos en uno sólo, el mejoramiento de los procesos de transferencia de masa y calor mediante tecnologías avanzadas de mezclado y rutas de difusión más cortas, miniaturización, nuevos enfoques de separación y estrategias de control (Keil, 2018).

Durante las últimas dos décadas, la comunidad científica ha visto un elevado interés de investigación sobre intensificación de procesos debido a su potencial de transformar la industria química con dramáticas mejoras en manufactura y procesamiento mediante el rediseño de los esquemas existentes de operación a otros más precisos y eficientes (Tian et al., 2018). Asimismo, este enfoque contribuye al diseño de tecnologías de proceso limpias, incluyendo la minimización de residuos y energía en las unidades de proceso y esquemas de optimización de procesos. En la actualidad, la mayoría de las compañías han

incluido la intensificación de procesos en su portafolio de investigación y desarrollo, con un claro impacto en la viabilidad económica de nuevos productos y procesos (Stankiewicz et al., 2019).

La literatura referente a la evaluación de la intensificación de procesos en términos de sostenibilidad es aún limitada. Una gran cantidad de trabajos y reportes mencionan las ventajas de los procesos intensificados, aunque en muchos casos son descritos de manera cualitativa. Las diez ventajas más citadas de la intensificación de procesos son la reducción en el consumo de energía, en la generación de residuos, en el tiempo de residencia requerido para cada proceso, en el tamaño de los equipos, el incremento de la eficiencia de producción, en los costos, seguridad, flexibilidad, simplicidad del proceso y la calidad del producto final (Stankiewicz et al., 2019).

Al respecto de la producción de etanol lignocelulósico y bioturbosina, la aplicación de los principios de intensificación de procesos y la implementación de las tecnologías logradas a través de este recurso en el diseño de la planta redundaría en mejoras en el desempeño y eficiencia del proceso reflejados en la disminución de los costos operativos y capitales, de las emisiones gaseosas y generación de residuos, y aumento del ahorro de energía (Segovia-Hernández y Bonilla-Petriciolet, 2016).

2.8.1. Sacarificación y fermentación simultáneas

Los procesos por separado se han establecido para la hidrólisis de celulosa y hemicelulosa, y para la fermentación de azúcares del hidrolizado. En el proceso tradicional de hidrólisis y fermentación separadas (SHF), la sacarificación y fermentación tienen lugar en equipos aislados de tal manera que ambos procesos puedan ser optimizados individualmente. Sin embargo, esto ocasiona la inhibición del producto final de la hidrólisis sobre las enzimas requiriéndose, en consecuencia, dosis extras. Para solucionar esto, se ha aplicado con éxito la sacarificación y fermentación simultáneas (SSF), enfoque que se ha desarrollado en la medida en que ha reducido costos de inversión reduciendo el número de equipos y convirtiéndose en el enfoque preferido para la producción de etanol lignocelulósico. Mediante la implementación de SSF, se elimina en gran medida el problema de la inhibición de producto final debido a que las moléculas de glucosa son fermentadas inmediatamente por los microorganismos tan pronto como se producen de la hidrólisis de la celulosa. Adicionalmente, se han probado las bondades de este método sobre el SHF debido a sus cortos tiempos de residencia, el empleo de menos equipos y el riesgo minimizado de contaminación (An-Tran et al., 2019; Zhang et al., 2016).

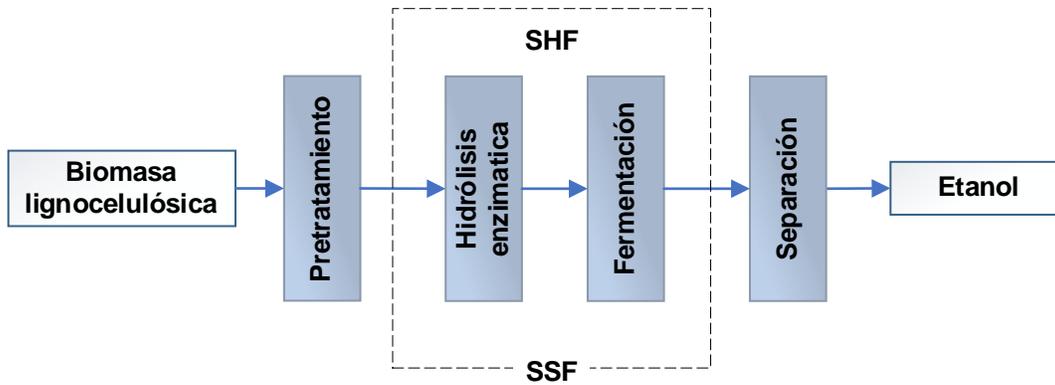


Figura 2.22. Esquema representativo de enfoques SHF y SSF (Bajpai, 2018).

2.8.2. Secuencias intensificadas de destilación

La destilación extractiva presenta costos relativamente elevados y, a pesar de esta desventaja, continúa siendo la elección en el caso de producción a gran escala de etanol. Una solución innovadora para superar este inconveniente es utilizando procesos de intensificación y técnicas de integración avanzadas, tales como las columnas con salida lateral de vapor, las columnas térmicamente acopladas y las de pared divisoria (DWC). Cada una de estas configuraciones ha demostrado un ahorro de costos capitales y energéticos frente a la destilación extractiva convencional (Kiss y Suszwalak, 2012; Errico y Rong, 2012; Ramírez-Márquez et al., 2013).

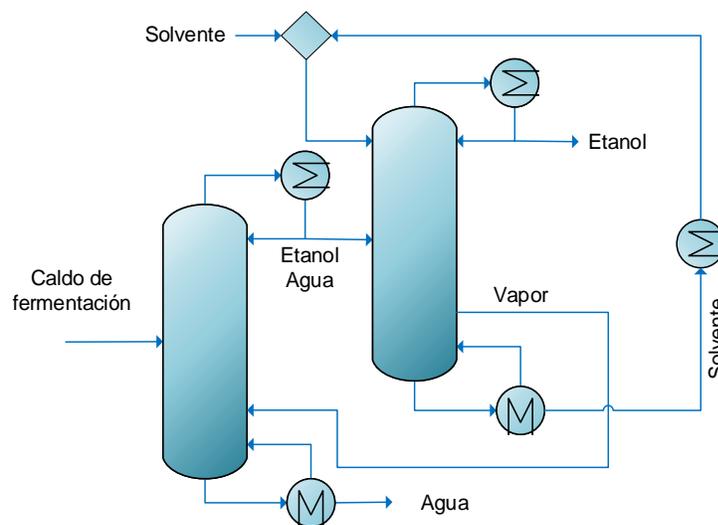


Figura 2.23. Esquema con salida lateral de vapor (Errico y Rong, 2012; Ramírez-Márquez et al., 2013).

Errico y Rong (2012) y Ramírez-Márquez et al. (2013) proponen el uso de columnas con salida lateral de vapor, representadas en la Figura 2.23. Mediante este acoplamiento, se recupera directamente una

corriente de vapor de agua en la segunda columna y se alimenta a la primera. Según reportan estos autores, esta configuración logra un ahorro energético 2% menor que la destilación extractiva convencional y, más significativamente, una reducción en costos capitales de 16%. Adicionalmente, Ramírez-Márquez et al. (2013) resaltan un buen desempeño del comportamiento dinámico de la configuración mostrada en la Figura 2.23 respecto a otras configuraciones intensificadas y mencionan que las corrientes laterales de vapor pueden contribuir de manera positiva a las propiedades de control del sistema.

Por su parte, Kiss y Suszwalak (2012) recomiendan el uso de columnas térmicamente acopladas y de pared divisoria. Las columnas térmicamente acopladas se obtienen de la correspondiente secuencia de columna simple por medio de la sustitución de un rehervidor y/o condensador no asociado con las corrientes de producto con una corriente bidireccional de líquido y vapor. El efecto del acoplamiento térmico se relaciona a la disminución de las ineficiencias termodinámicas generadas por el remezclado de componentes (Contreras-Zarazúa et al., 2019). La configuración Pletyuk, consistente en dos columnas térmicamente acopladas (Petlyuk et al., 1965) (Figura 2.24a), evolucionó a la implementación práctica de la columna de pared divisoria (DWC) que divide la sección media de una columna en dos secciones introduciendo una pared vertical en la carcasa, en una posición apropiada (Figura 2.24b). La DWC ha encontrado aceptación en la industria química ya que puede separar más componentes en una sola unidad, ahorrando el costo de construir dos columnas y recortando los costos operativos utilizando un solo condensador y rehervidor. Esta configuración es capaz de ahorrar hasta 30% en costos capitales y 40% en costos operativos. Asimismo, trabajos previos han dado cuenta de su controlabilidad y posibles aplicaciones a la separación de biocombustibles. (Kiss y Suszwalak, 2012; Contreras-Zarazúa et al., 2019).

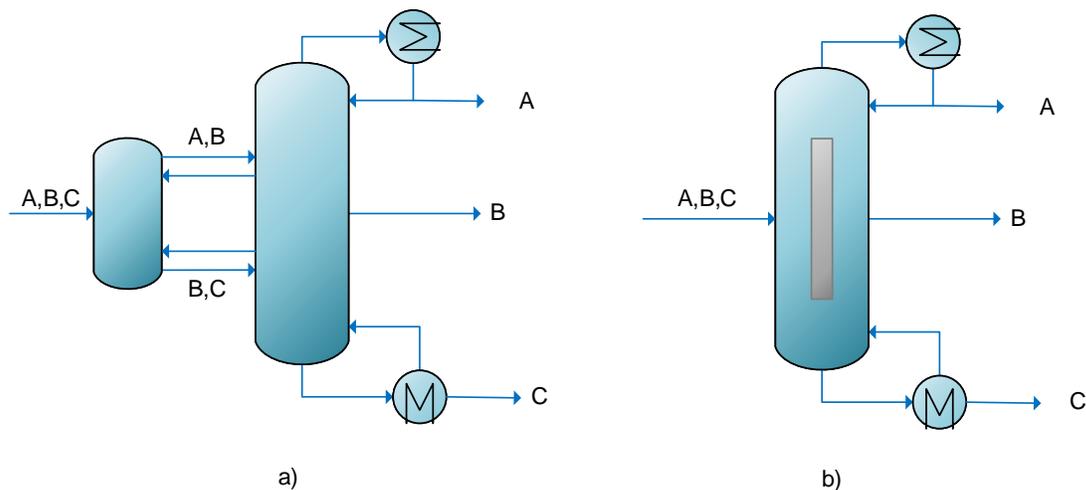


Figura 2.24. a) Columna Pletyuk; b) Columna de pared divisoria (DWC) (Petlyuk et al., 1965; Kiss y Suszwalak, 2012).

En el caso particular de alcoholes producidos a partir de biomasa, Kiss y Suszwalak (2012) informan de ahorros energéticos de 10 y 20% en destilación extractiva y azeotrópica de bioetanol, respectivamente, en

columnas de pared divisoria, mientras que Errico et al. (2016) reportan ahorros en el costo total anual del 24.5% y una reducción del eco-indicador del 11.8% implementando columnas térmicamente acopladas para la purificación de biobutanol.

2.9. Manufactura modular

Además de la tecnología utilizada para producir bioturbosina, existen otros aspectos a considerar con el fin de reducir el impacto ambiental e incrementar la rentabilidad del proceso global de producción. Entre ellos, se puede mencionar la disponibilidad de la materia prima, las distancias que deben cubrirse para transportar los insumos a los puntos de procesamiento, así como la localización adecuada de éstos y de los mercados, elementos que confirman la cadena de suministro (Gutiérrez-Antonio et al., 2021). En este sentido, los costos de logística pueden ser reducidos moviendo los puntos de producción a zonas cercanas a los proveedores de materias primas o clientes finales, lo cual se puede lograr mediante el diseño de sistemas modulares de manufactura (Baldea et al., 2017).

La modularización de procesos tiene el potencial de rediseñar las cadenas de suministro para mejorar la personalización. Asimismo, las plantas modulares no sólo han mostrado el potencial de mejorar la colaboración entre proveedores y clientes, sino que requieren menos equipo que las plantas tradicionales y presentan una productividad razonable incluso cuando existen altas tasas de ineficiencia en los equipos, lo cual no es posible con las plantas convencionales (Shaik et al., 2015).

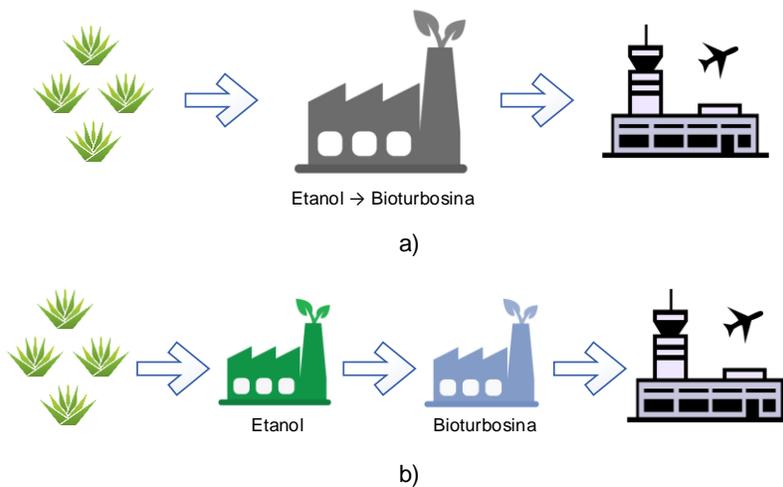


Figura 2.25. a) Esquema centralizado; b) Esquema modular

Atendiendo a la localización de las plantas como elemento importante a considerar en la cadena de suministro y obedeciendo un esquema de manufactura modular Gutiérrez-Antonio et al. (2015) recomiendan, en el caso de bioprocesos y biorrefinerías, establecer un diseño distribuido en lugar de uno

centralizado, debido a las fluctuaciones en disponibilidad de insumos y demanda de mercados de una región a otra. Así, cuando las plantas modulares son operadas de manera descentralizada, pueden situarse en las proximidades de los clientes finales o de los proveedores de insumos. De esta manera, la producción descentralizada puede reducir potencialmente las distancias requeridas de transporte asociadas a las actividades de abastecimiento y distribución, resultando en una reducción de costos logísticos y emisiones de CO₂ (Becker et al., 2020). En el caso particular de la producción y distribución de bioturbosina a partir de etanol lignocelulósico, el esquema de manufactura modular consistiría en un proceso dividido en dos módulos: uno de producción de etanol, situado cerca de los sitios de cosechas; y otro de producción del biocombustible, situado cerca de los aeropuertos.

CAPÍTULO 3. DESARROLLO SOSTENIBLE

Se ha aceptado ampliamente la definición de *Desarrollo sostenible* como la satisfacción de las necesidades de las generaciones presentes sin comprometer la capacidad de las generaciones futuras de satisfacer sus propias necesidades (Brundtland Commission, 1987). Siguiendo esta línea, este concepto balancea los tres principales dominios de la actividad humana: la economía, el medio ambiente y la sociedad, proponiendo lograr una *eco-eficiencia* de los productos en términos de desempeños económicos y ambientales, integrando la *socio-eficiencia* tal como la creación de empleos y salarios decentes, y el *balance eco-social* para proteger la calidad de vida y del ambiente, como lo ilustra la Figura 3.1 (Dimian et al., 2019).

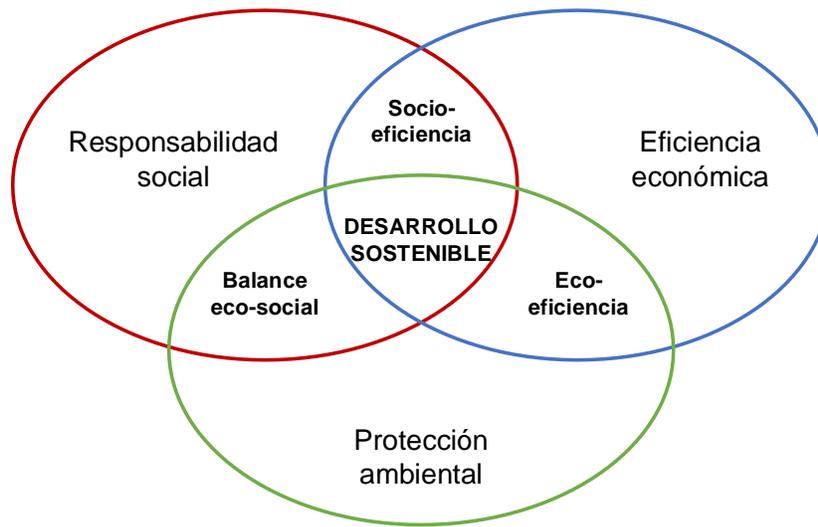


Figura 3.1. Desarrollo sostenible en sus tres dimensiones: económica, ecológica y social (Dimian et al., 2019).

La necesidad de incorporar los principios de sostenibilidad como un objetivo de diseño en lugar de una restricción ha ocasionado cambios importantes en el diseño y la ingeniería de procesos en las últimas décadas. La completa evaluación de las tres dimensiones durante el diseño de un proceso puede abordarse desde distintos marcos de referencia. El más simple, de puerta a puerta, efectúa la evaluación dentro de los límites de la operación, equipo, unidad o planta, es decir, sólo considera una perspectiva interna del sistema. Un mayor refinamiento, de la cuna a la puerta, amplía los límites de la evaluación al incluir el origen de las materias primas e incorporar los impactos correspondientes a su adquisición. Un tercer refinamiento, de la cuna a la cuna, intenta emular la naturaleza incorporando el concepto de reciclaje, tratando de cerrar los bucles de material. Este marco está alineado con el reciente paradigma de desarrollo basado en la economía circular (Argoti et al., 2019).

3.1. Economía circular

En los sistemas económicos establecidos actualmente, los bienes son producidos, utilizados y desechados en el marco de una economía lineal donde el flujo tiene un principio y final definidos. Esto ha ocasionado una creciente demanda de recursos hasta un punto en el que los costos de producción se han elevado y los sitios de extracción de recursos de fácil acceso están por agotarse. A este fenómeno se atribuye la escalada de precios y, junto con esta tendencia, ha aumentado la competencia ocasionando que disminuyan las utilidades de las empresas debido a la reducción en el valor de su producción (Sariatli, 2017). Para mitigar estos efectos, un nuevo sistema económico propuesto es el de *economía circular*.

El concepto de economía circular presenta una gran relevancia en la evolución de la economía global como una alternativa a la economía lineal que ha sido principalmente adoptada en el pasado. Se ajusta al futuro manejo de los recursos globales ya que reduce la producción de materia prima optimizando sus rendimientos en la manufactura de productos más reutilizables y disminuyendo la generación de residuos, lográndose esto último también a través de su revalorización e implementación a nuevos procesos de producción (Liguori y Faraco, 2016; Garlapati et al., 2020).

Las fortalezas del sistema de economía circular se dirigen a eliminar los desperdicios de la cadena de valor para lograr el beneficio cuantificable de reducir los costos directos de materiales y disminuir la dependencia de recursos. Asimismo, su incorporación en la fase de investigación y desarrollo da lugar a la fabricación de tecnologías de mayor calidad y duración. Por otro lado, debido a los procesos a lazo cerrado, la economía se encuentra menos expuesta a las fluctuaciones de precios de materias primas resultando en un uso más eficiente de los recursos en términos de volumen y valor. Adicionalmente, favorece la apertura de oportunidades de negocio para empleadores al desarrollar experiencia en desafíos legales, mecánicos, operacionales e intersectoriales en materia de soluciones circulares (Sariatli, 2017).

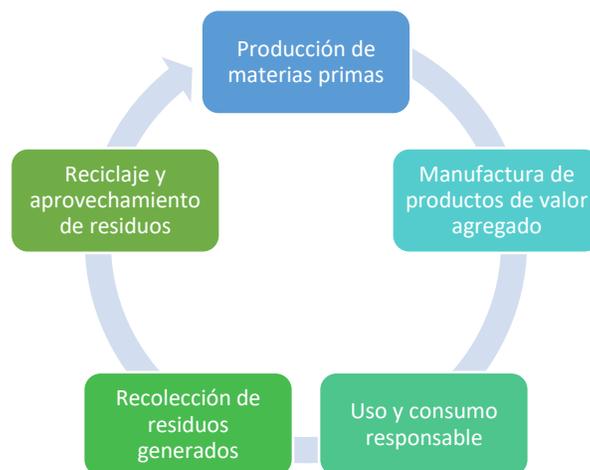


Figura 3.2. Modelo de economía circular.

De manera paralela, las metodologías de intensificación de procesos se orientan al desarrollo de técnicas y equipos que logren mejoras substanciales en manufactura y procesamiento, reducciones en la relación tamaño de equipo/capacidad de producción, en el consumo de energía y en la producción de desperdicios, encontrando en estos puntos su convergencia con los objetivos de la economía circular (Avraamidou et al., 2019).

En este sentido, la producción sustentable de bioturbosina a partir de alcoholes obedece los cometidos de la economía circular pues permite aprovechar los desechos lignocelulósicos generados por la industria agrícola i) sin la necesidad de acudir a los recursos fósiles como material de partida, ii) otorgándole un uso a tales residuos en lugar de desperdiciarlos, iii) obteniendo una gama de productos de interés mediante su procesamiento y iv) dándole un nuevo uso a los residuos generados en el procesamiento de la biomasa (Garlapati et al., 2020).

3.2. Optimización de procesos

Obedeciendo al modelo de economía circular, la búsqueda de las tecnologías apropiadas para la conversión de los materiales lignocelulósicos a bioturbosina, así como las condiciones adecuadas que hagan del proceso uno sostenible, maximizando el ahorro energético y minimizando el impacto ambiental y los costos capitales y de operación, convierten el problema de diseño en un problema de optimización multiobjetivo.

En términos generales, los problemas de optimización pueden resolverse acudiendo a un enfoque determinístico o a uno estocástico. Los métodos determinísticos son los más rigurosos para obtener la mejor solución para un problema dado ya que, basándose en los principios del Cálculo, implican encontrar puntos estacionarios donde el vector gradiente es igual a cero. Esto implica no sólo conocer el modelo matemático del proceso, sino que la solución depende fuertemente de los valores iniciales y de la convexidad de la función objetivo y de las restricciones. Adicionalmente, los métodos determinísticos exigen que la función objetivo sea continua. Así, para funciones convexas y continuas, los métodos determinísticos siempre aseguran encontrar un óptimo global pues se formulan para encontrar la solución que satisfaga la condición de optimalidad. Finalmente, el tiempo computacional y la capacidad requerida para alcanzar la solución a un problema de optimización es bajo (Segovia-Hernández y Gómez-Castro, 2017).

En contraste, los métodos estocásticos se basan en una búsqueda aleatoria de las variables de decisión, las cuales son evaluadas en la función objetivo y cuyas soluciones son comparadas para seleccionar la mejor de todas para cada iteración. Estos métodos pueden alcanzar el óptimo global o, por lo menos, soluciones cercanas a él, incluso para funciones potencialmente no convexas independientemente de si los valores iniciales son buenos o no. La desventaja recae en que una solución inicial lejana a la región cercana al óptimo global le exigirá al método un mayor número de iteraciones. Asimismo, el tiempo y capacidad de cómputo es mayor para los métodos estocásticos que para los determinísticos debido que

se realizan evaluaciones de la función objetivo en un amplio rango de soluciones potenciales. No obstante, los métodos estocásticos son una buena alternativa cuando se trata de problemas altamente no convexos con un elevado número de grados de libertad, evitando la necesidad de calcular las derivadas de funciones complejas. Más aún, los métodos estocásticos son útiles para modelos desconocidos, y consideran únicamente datos de entrada y salida siguiendo un enfoque de caja negra (Segovia-Hernández y Gómez-Castro, 2017).

3.2.1. Optimización estocástica

El modelado de sistemas de reacción y separación incluye una gran cantidad de ecuaciones no lineales entre las que se encuentran relaciones termodinámicas, expresiones cinéticas y modelos de equilibrio de fases. Más aún, los sistemas intensificados no sólo generan ecuaciones altamente no lineales sino también son potencialmente no convexos, con grados de libertad y, por lo tanto, optimizables. Para la resolución de este tipo de sistemas, es altamente recomendable el uso de algoritmos estocásticos (Segovia-Hernández y Gómez-Castro, 2017).

3.2.1.1. Evolución diferencial con lista tabú

El método de optimización estocástica de Evolución Diferencial con Lista Tabú (DETL, por sus siglas en inglés) (Srinivas y Rangaiah, 2007) destaca entre otros métodos estocásticos por su robustez, esto es, su capacidad para localizar el óptimo global independientemente de los parámetros del problema, su reducido número de evaluaciones de la función objetivo y su eficiencia en términos de tiempos de cómputo, atribuido a que el método registra los lugares dentro del espacio de búsqueda donde no ha encontrado buenos resultados, evitando así las visitas a un mismo lugar durante la búsqueda del óptimo (Srinivas y Rangaiah, 2007; Bonilla-Petriciolet et al., 2010; Bonilla-Petriciolet et al., 2011). La adecuada funcionalidad de esta técnica ha sido comprobada al ser aplicada a sistemas intensificados de separación y destilación reactiva presentados en los trabajos de Sánchez-Ramírez et al. (2017), Salas-Aguilar et al. (2018), Sánchez-Ramírez et al. (2019), Vázquez-Castillo et al. (2019) y Contreras-Zarazúa et al. (2019).

El algoritmo, mostrado en la Figura 3.3, opera de la siguiente manera: siendo cada individuo un vector de variables de decisión, inicialmente se genera una población aleatoria de NP individuos dentro de los límites de las variables de decisión. Luego, se calcula el valor de las funciones objetivo y restricciones para cada individuo de la población inicial. La lista tabú se llena con el 50% de los individuos de la población inicial, y se identifican a los individuos iniciales como individuos objetivo (i). Posteriormente, se genera un individuo de prueba por cada individuo objetivo mediante mutación y cruzamiento de tres individuos aleatorios de la población inicial/actual/parental. Los elementos del vector mutante compiten con los del vector objetivo con una probabilidad C_r de generar un vector de prueba. En este punto se implementa un chequeo tabú: si el individuo de prueba está cerca de cualquier individuo en la lista tabú por una distancia especificada (radio tabú T_r) se rechaza sin calcular las funciones objetivo y restricciones. Esto ocurrirá hasta que el individuo

de prueba se encuentre lejos de cualquier individuo en la lista tabú. Seguidamente, se calcula la distancia euclídea entre el individuo de prueba y cada individuo en la lista tabú en el espacio de variables de decisión para aceptar al individuo de prueba. Después, se calculan las funciones objetivo y restricciones para el individuo de prueba aceptado temporalmente. Después de generar individuos de prueba para todos los individuos objetivo de la población actual, si es necesario se realiza una clasificación no dominada de las poblaciones actual y de descendencia combinadas seguida del cálculo de la distancia de aglomeración para seleccionar a los individuos de la siguiente generación. Así, los mejores NP individuos se usan como población en la generación subsecuente (Contreras-Zarazúa et al., 2017).

3.2.2. Funciones objetivo

La evaluación de la sustentabilidad de un proceso en términos económicos y ambientales se realiza mediante métricas que provean de un panorama auxiliar en la toma de decisiones. En este sentido, diversos trabajos han dado cuenta de las bondades del costo total anual (TAC) y el ecoindicador-99 (EI99) como indicadores de la economía del proceso y del impacto ambiental, respectivamente (Romero-García et al., 2020; Contreras-Zarazúa et al., 2019; Errico et al., 2016; Sánchez-Ramírez et al., 2016; Sánchez-Ramírez et al., 2017; Quiroz-Ramírez et al., 2017).

3.2.2.1. Costo total anual

El costo total anual (TAC) permite cuantificar el desempeño económico de un proceso cuando éste se encuentra en fase de desarrollo. Asimismo, es un excelente indicador de la economía del proceso pues se basa no sólo en el producto sino en las características del proceso para propósitos informativos y comparativos (Romero-García et al., 2020). La función objetivo de costo total incluye los costos de operación para los servicios de calentamiento y enfriamiento, así como los costos capitales de los equipos (López-Maldonado et al., 2011). Adicionalmente, Quiroz-Ramírez et al. (2017) incluyen, dentro de los costos de operación, el costo de la electricidad y de los insumos.

La función objetivo de costo total anual se calcula según la Ecuación 3.1 (Quiroz-Ramírez et al., 2017):

$$TAC(\$USD/kg) = \frac{\frac{\sum_{i=1}^n C_{TMi}}{t_{ri}} + \sum_{j=1}^m C_{utj}}{F_k}} \quad (3.1)$$

donde:

- t_{ri} : tiempo de retorno de la inversión
- $C_{ut,j}$: costo del servicio/insumo j
- F_k : flujo del producto k
- n : número de unidades de proceso
- m : número de servicios/insumos

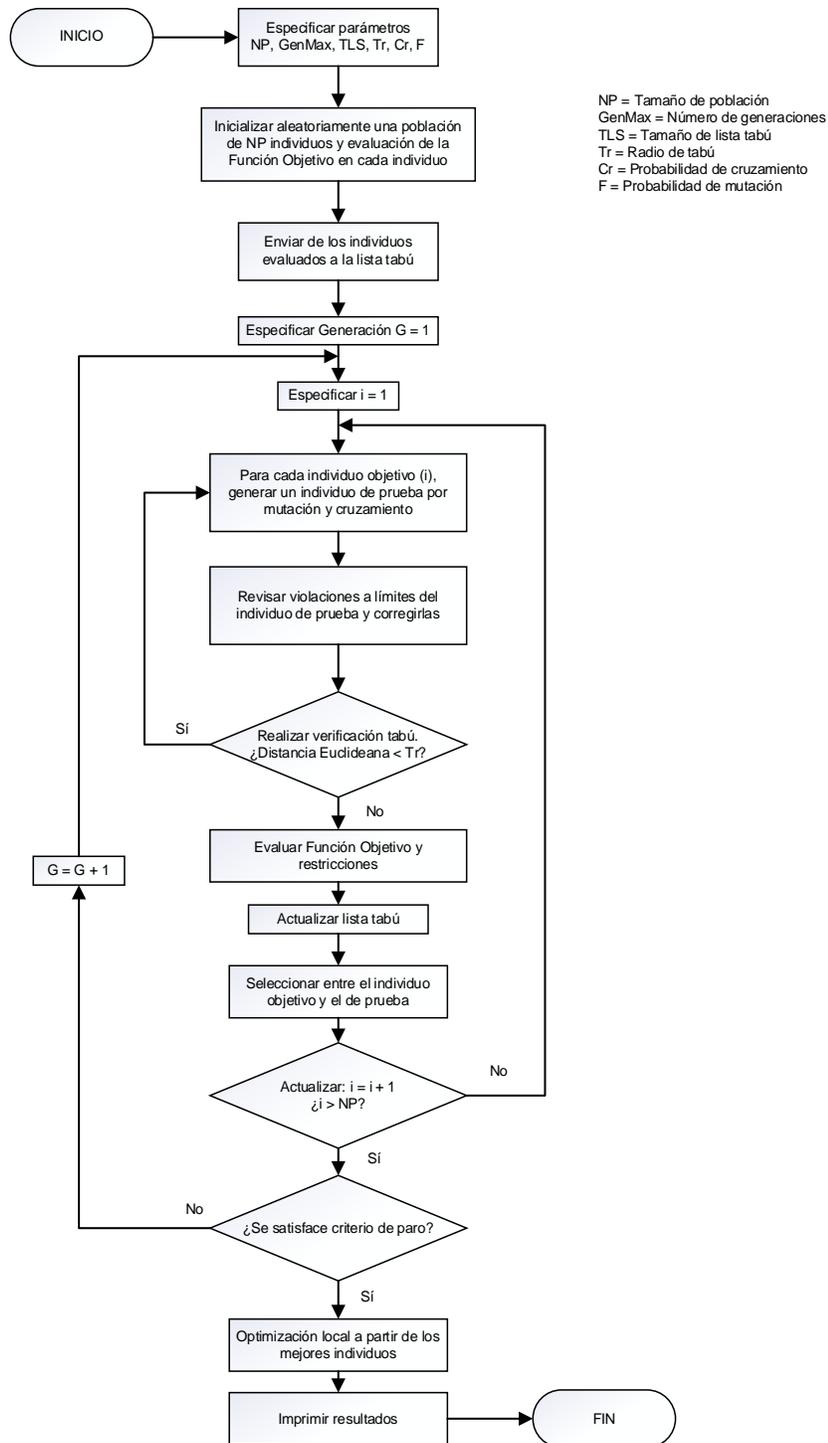


Figura 3.3. Algoritmo de la optimización multiobjetivo de evolución diferencial con lista tabú (Contreras-Zarazúa et al., 2017).

3.2.2.2. Ecoindicador-99

El ecoindicador-99 es un índice cuantitativo propuesto por Goedkoop y Spriensma (2001) como parte de la metodología del mismo nombre para análisis de ciclo de vida. Esta metodología contempla la vida de un producto desde los orígenes de la materia prima, durante su proceso y en su degradación. Se basa en el uso de indicadores ecológicos estándar, los cuales son números que expresan la carga ambiental total de un producto o proceso. Cuanto más grande es el indicador, mayor es el impacto ambiental (Romero-García et al., 2020). Esta metodología está dividida en tres categorías de impacto, las cuales se detallan en la Tabla 3.1.

Tabla 3.1. Categorías de impacto de la metodología Ecoindicador-99 (Errico et al., 2016).

Categoría de impacto	Causa del daño
Salud humana	Efectos carcinogénicos
	Sustancias orgánicas
	Sustancias inorgánicas
	Cambio climático
	Radiación ionizante
	Degradación de la capa de ozono
Calidad del ecosistema	Emisiones tóxicas al ecosistema
	Acidificación y eutroficación
	Conversión y ocupación de tierras
Agotamiento de recursos	Extracción de minerales
	Extracción de combustibles fósiles

El ecoindicador-99 se calcula con la Ecuación 3.2 (Errico et al., 2016):

$$EI99(ecopoints/kg) = \frac{\sum_b \sum_d \sum_{k \in K} \delta_d \omega_d \beta_b \alpha_{b,k}}{F_k} \quad (3.2)$$

donde

β_b : cantidad total de la sustancia b liberada por unidad de flujo de referencia debido a emisiones directas

$\alpha_{b,k}$: daño causado en la categoría k por unidad de sustancia b liberada al ambiente

ω_d : factor de peso para el daño en la categoría d

δ_d : factor de normalización para el daño en la categoría d

F_k : flujo del producto k

La unidad empleada para el EI99 es el ecopunto, donde 1 ecopunto representa una milésima parte de la carga ambiental anual de un habitante europeo promedio (Errico et al., 2016; Romero-García et al., 2020).

CAPÍTULO 4. METODOLOGÍA

Como se ha descrito previamente, el diseño de la biorrefinería involucra un proceso en dos etapas: la conversión de biomasa lignocelulósica a etanol y la transformación del etanol a bioturbosina. La linealidad del proceso, es decir, la ausencia de recirculaciones de material, permite diseñarlo bajo un esquema de manufactura modular que haga posible situar la planta de producción de etanol cerca de los sitios de cosecha y la planta de producción de bioturbosina cerca de los aeropuertos. A este respecto, la metodología implicó el diseño y la optimización de ambas plantas por separado, siendo el etanol el producto intermediario entre ambos procesos de producción.

A continuación, se presenta la metodología propuesta para cada módulo. Para el proceso biomasa – etanol, se inició con la selección de la materia prima y el pretratamiento, continuando con el diseño de la calendarización de las biomásas seleccionadas y el diseño de una superestructura que contemple las diversas combinaciones de pretratamientos y biomásas elegidas. Posteriormente se presenta el diseño de la secuencia de reacción – separación para la producción de etanol y la intensificación de la zona de purificación del alcohol. Luego, se muestra el diseño del proceso ATJ y, finalmente, se añade una sección en la cual se explica la metodología de optimización para cada proceso, las variables de decisión involucradas y las funciones objetivo económica y ambiental.

4.1. Selección de la materia prima

Con base en la información proporcionada por el Servicio de Información Agroalimentaria y Pesquera, y por SAGARPA (2015) se seleccionaron el bagazo de caña y el rastrojo de maíz como materias primas, pues fueron las biomásas más abundantes en México durante 2018. El proceso se desarrolló para obtener los azúcares necesarios de estas biomásas para producir etanol. La Tabla 4.1 muestra la composición de celulosa, hemicelulosa y lignina en base seca, así como el porcentaje de humedad de las biomásas en México.

Tabla 4.1. Composición de las biomásas en base seca (Hernández et al., 2019).

Biomasa	Celulosa (%wt)	Hemicelulosa (%wt)	Lignina (%wt)	Ceniza (%wt)	Humedad (%wt)
Bagazo de caña	41%	21%	23%	1.2%	50%
Rastrojo de maíz	36%	19%	20%	2.0%	20%

4.2. Selección del pretratamiento

La selección de los posibles pretratamientos se llevó a cabo con base en la evaluación realizada por Conde-Mejía, et al. (2012) tomando como criterios de selección el costo de la energía consumida en la operación por tonelada de biomasa seca y el costo de la energía por galón de bioetanol producido reportados en su trabajo. A este respecto, las alternativas más económicas fueron los pretratamientos por explosión de vapor y por ácido sulfúrico diluido.

4.3. Diseño de la calendarización de la materia prima

Para tomar en cuenta la disponibilidad de los cultivos y, por lo tanto, de los desperdicios agrícolas se diseñó una calendarización, cuyas variables formaron parte del proceso de optimización posterior.

El diseño se distribuyó de la manera mostrada en la Figura 4.1 por cada mes del año.

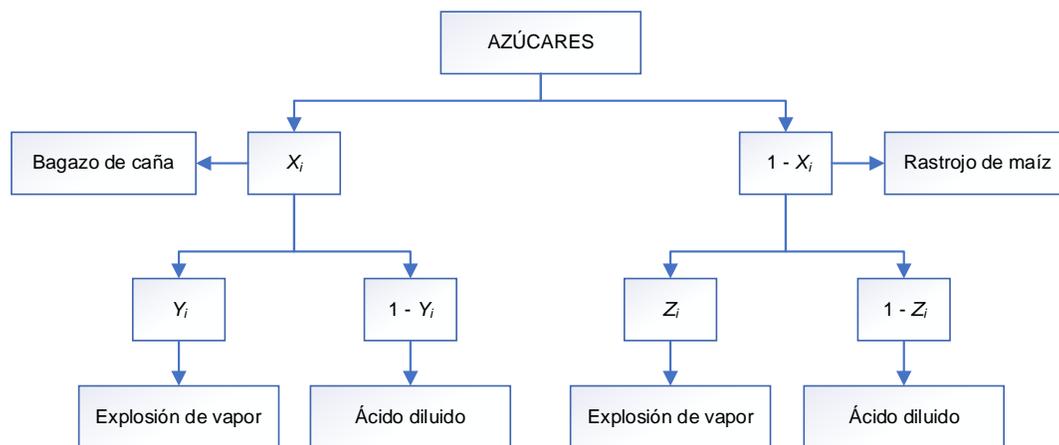


Figura 4.1. Definición de variables de la calendarización.

En la Figura 4.1:

- X_i : fracción de azúcares procedentes del bagazo de caña en el mes i
- $1 - X_i$: fracción de azúcares procedentes del rastrojo de maíz en el mes i
- Y_i : fracción de azúcares de bagazo de caña destinados a explosión de vapor en el mes i
- $1 - Y_i$: fracción de azúcares de bagazo de caña destinados a ácido diluido en el mes i
- Z_i : fracción de azúcares de rastrojo de maíz destinados a explosión de vapor en el mes i
- $1 - Z_i$: fracción de azúcares de rastrojo de maíz destinados a ácido diluido en el mes i

4.4. Modelado del proceso biomasa – bioturbosina

Atendiendo a un esquema de manufactura modular, se seccionó el proceso en dos partes: la primera parte consistió en la obtención de etanol a partir de la biomasa lignocelulósica. La segunda parte se refirió a la producción de la bioturbosina a partir del etanol.

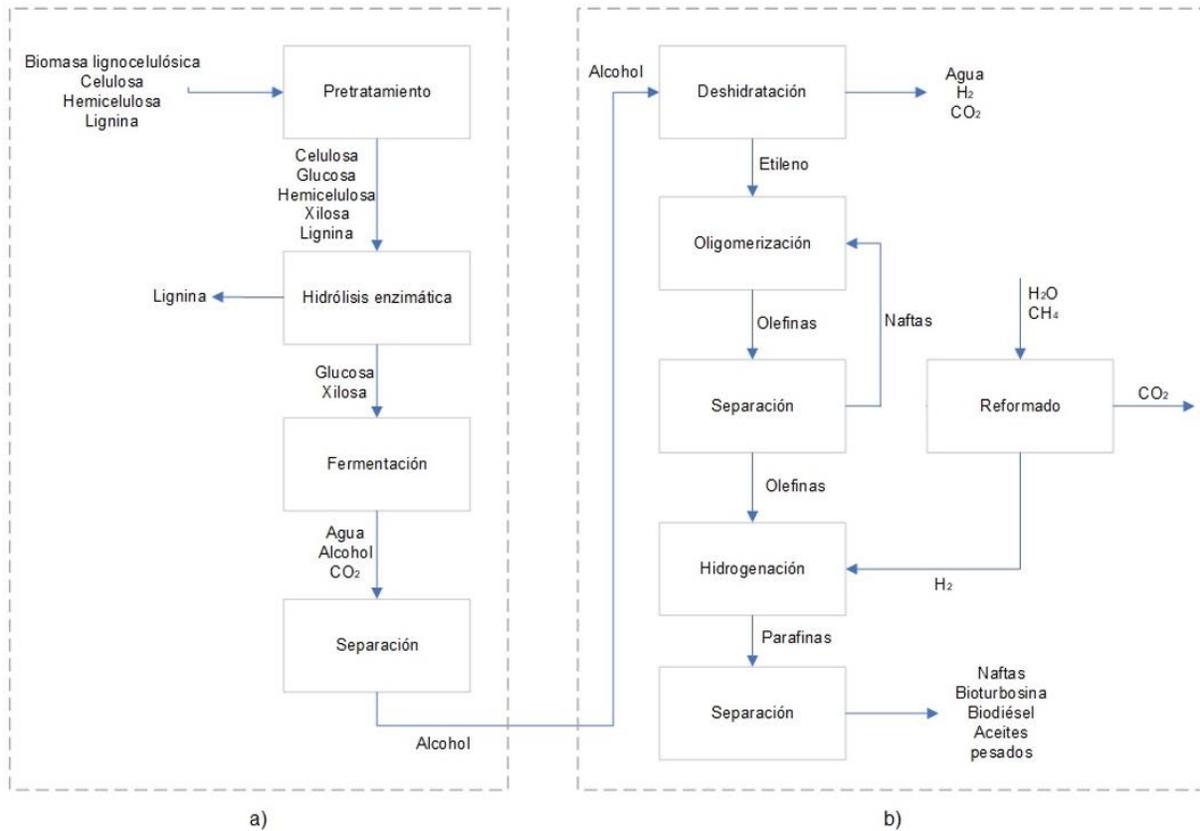


Figura 4.2. Diagrama de bloques del proceso: a) producción de alcoholes; b) proceso ATJ

4.4.1. Diseño de proceso de producción de etanol

El proceso de obtención de etanol a partir de biomasa lignocelulósica se diseñó bajo un esquema de superestructura que tomó en cuenta las dos biomásas y los dos tipos de pretratamiento previamente elegidos, como se muestra en la Figura 4.3.

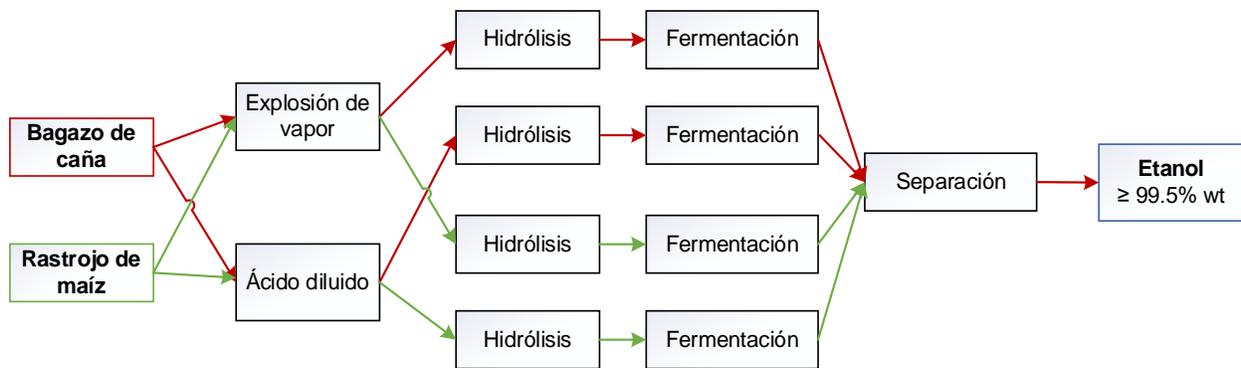


Figura 4.3. Superestructura para proceso de producción de etanol.

En la Figura 4.4 se muestra el diagrama de flujo del proceso. Al principio, se alimentan bagazo de caña y rastrojo de maíz a los pretratamientos de explosión de vapor y ácido diluido. Ya que los trenes de reacción operan con los mismos procesos, se realiza una descripción general del proceso.

Las corrientes 1, consistentes en vapor saturado, se alimentan a las unidades de pretratamiento de explosión de vapor (R-1 y R-7), mientras que las corrientes 2, las cuales constan de una solución de ácido sulfúrico diluido, se alimentan a las unidades de pretratamiento ácido (R-4 y R-10). En estas unidades se llevan a cabo las siguientes reacciones de prehidrólisis, ocasionando la ruptura de la estructura lignocelulósica y, con ella, la exposición de las hexosas (Conde-Mejía et al., 2012):



Para las reacciones de prehidrólisis, Santucci et al. (2015), Benjamin et al. (2013), Liu y Chen (2015) y Bondesson et al. (2013) reportan elevadas conversiones de hemicelulosas a xilosas, las cuales se encuentran contenidas en un licor rico en pentosas. Éste se ubica en las corrientes 5, en tanto que las corrientes 4 contienen el sólido pretratado rico en hexosas (celulosa). Éstas corrientes se alimentan a las unidades de hidrólisis enzimática junto con el agua de proceso y las enzimas contenidas en las corrientes 5 y 6, respectivamente. Ahí se efectúa la reacción 4.1 en la cual la celulosa contenida en la biomasa se hidroliza a glucosa. Souza-Aguiar et al. (2013), Zhu et al. (2005), Kou et al. (2013), Modenbach y Nokes (2013) y Cara et al. (2007) recomiendan operar con una carga de sólidos de 30% para lograr mejores rendimientos de glucosa. Asimismo, Loow et al. (2016), Kou et al. (2013), Souza-Aguiar et al. (2013) y Zhu

et al. (2005) recomiendan mantener la temperatura entre 50 y 55 °C y cargas enzimáticas entre 10 y 40 FPU/g celulosa.

Una vez efectuada la hidrólisis enzimática, se obtiene un sólido en las corrientes 8 rico en lignina, mientras que 3 y 7 se mezclan para aprovechar la glucosa contenida en el licor de las corrientes 7. Esta mezcla se envía a las unidades de fermentación donde se lleva a cabo la siguiente reacción a 32 °C (Conde-Mejía et al., 2012; An-Tran et al., 2019):



En este trabajo se utilizó la levadura *Saccharomyces cerevisiae*, selectiva únicamente a la glucosa. Finalmente, el caldo de fermentación se envió al proceso de separación con el fin de obtener el etanol producido con una pureza mayor o igual al 99.5% (Han et al., 2020; Wang et al., 2016b).

4.4.1.1. Modelado de la zona de reacción

El modelado de los reactores se realizó ajustando datos experimentales a ecuaciones polinomiales, las cuales se detallan en el Apéndice A. Se procuró que los datos experimentales del pretratamiento y la hidrólisis enzimática tomados de la literatura fueran homogéneos en cuanto al tipo de biomasa utilizada y al pretratamiento aplicado con el fin de hacer posible la comparación del desempeño de entre los cuatro trenes de reacción, esto es, cuál es el impacto económico y ambiental de procesar bagazo de caña frente a rastrojo de maíz utilizando explosión de vapor frente a un pretratamiento con ácido diluido. En el caso de la fermentación, esta homogeneidad en los datos no fue necesaria pues en los fermentadores se procesan corrientes líquidas con glucosa independientes del tipo de biomasa sólida, a diferencia de los anteriores pasos de reacción en donde los datos experimentales sí dependieron del tipo de biomasa.

El modelado de esta zona, en conjunto con la calendarización, se realizó en Microsoft Excel el cual, posteriormente, fue acoplado a la zona de separación descrita a continuación.

4.4.1.2. Modelado de la zona de separación

El modelado de la separación de etanol se llevó a cabo seleccionando una secuencia de destilación extractiva como la mejor alternativa, utilizando glicerol como agente extractante y tomando en cuenta costos de equipos y requerimientos energéticos, como lo indica Conde-Mejía et al. (2016). Este proceso fue modelado y simulado en Aspen Plus 8.8, siendo seleccionado NRTL como modelo termodinámico debido a las no idealidades presentes en la mezcla no polar etanol/agua (Kiss y Ignat, 2012). Se utilizó el módulo RADFRAC con rehervidor tipo Kettle y condensador total, siendo variados el número total de etapas, las etapas de alimentación, la relación destilado/alimentación, la relación de reflujo y el diámetro de las columnas. Se seleccionó un plato tipo tamiz con espaciado de 0.6096 m entre cada uno.

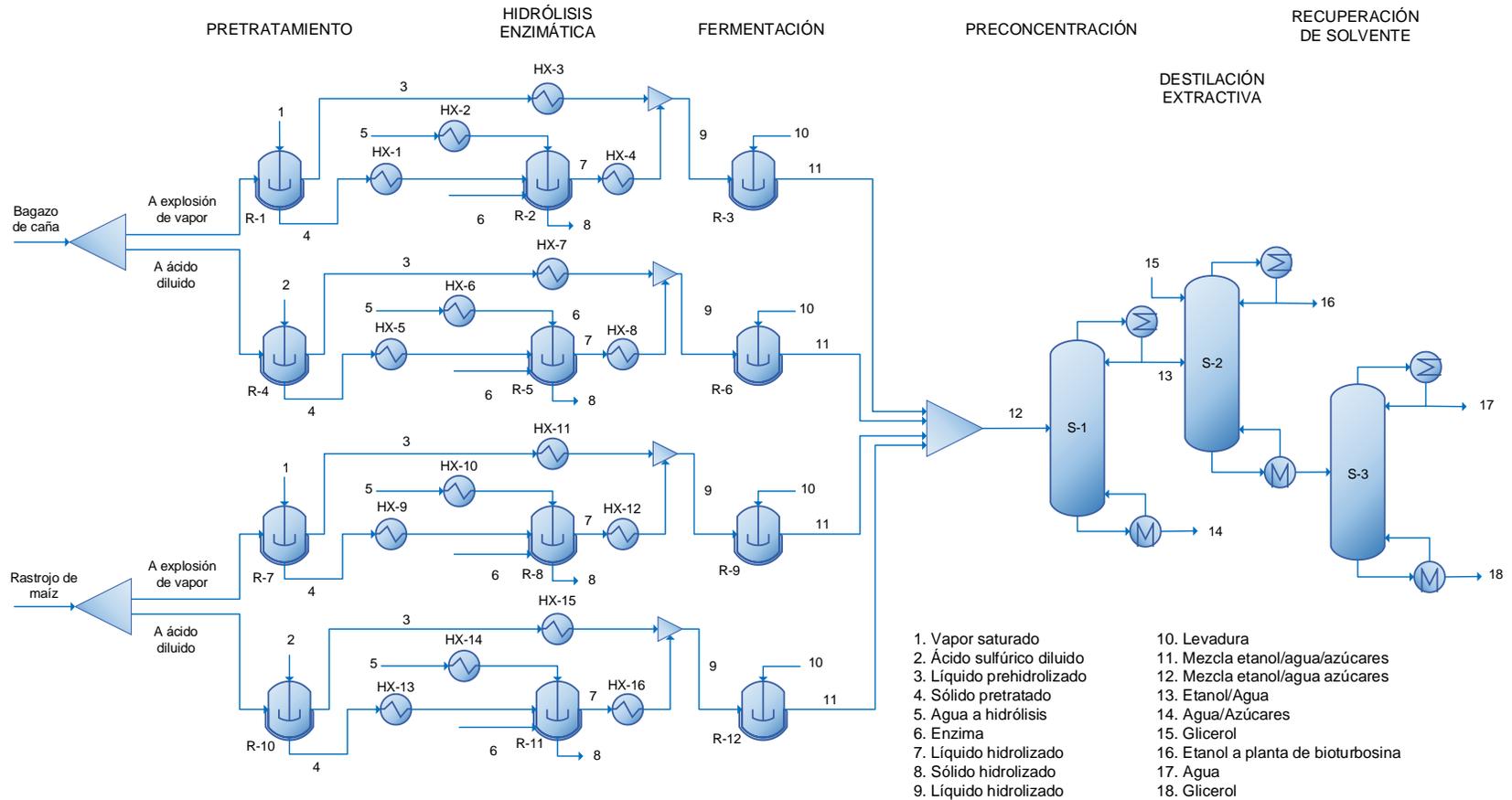


Figura 4.4. Diagrama de flujo de proceso de producción de etanol con secuencia convencional de separación.

4.4.2. Diseño de proceso de producción de bioturbosina

Para el proceso ATJ se tomó el diseño propuesto por Byogy Renewables (2011). Este proceso se detalla en el diagrama de la Figura 4.5 y se comentan los aspectos más relevantes a continuación. De igual manera, la simulación fue realizada en Aspen Plus 8.8, haciendo uso del modelo ENRTL-RK debido a la presencia de especies electrolíticas en algunas zonas del proceso.

Al proceso se alimenta etanol y agua en las corrientes 1 y 2, respectivamente, donde ambas se vaporizan y se alimentan al reactor R-1 en donde se efectúa una reacción de deshidratación para producir etileno y agua:



Esta reacción se efectúa con una conversión de 98.8%, siendo utilizado el módulo RSTOIC. En el separador S-1 se preconcentra el etileno, el cual sale por la corriente 4, y continúa removiéndose el agua en los separadores S-2, S-3 y S-4. En la corriente 6 se obtiene agua de desecho y en la corriente 7 se recupera el etileno seco. Éste se alimenta al reactor R-2 de oligomerización donde se producen las α -olefinas. Éste fue modelado en el módulo RYIELD. Posteriormente, la corriente 8 con α -olefinas se alimenta al reactor R-3 de hidrogenación donde se producen parafinas e isoparafinas. El efluente del reactor, en la corriente 17, se alimenta al separador S-6 de donde se obtienen naftas, bioturbosina, diésel y aceites pesados en las corrientes 18 a 21, respectivamente. Este fue modelado con un módulo RADFRAC con rehervidor tipo Kettle y condensador total.

Por otro lado, se lleva a cabo un proceso de reformado para producir el hidrógeno útil en el reactor R-3. Para ello, se alimenta agua y gas natural en la corriente 9 y 10, respectivamente. La mezcla se alimenta al reactor R-4, modelado con el módulo REQUIL, donde se efectúa la reacción de reformado:



De la corriente 11 se recupera agua, mientras que la corriente 12 contiene una mezcla de agua, CO, CO₂ y H₂. La producción de hidrógeno continúa en los reactores R-5 y R-6, modelados con el módulo RSTOIC, donde el CO reacciona con el agua para formar CO₂ y H₂ con una conversión de 0.9 en cada reactor, según la reacción:



En el separador S-5 se recupera el CO₂ por absorción mientras que el hidrógeno en la corriente 16 se alimenta al reactor de hidrogenación R-3.

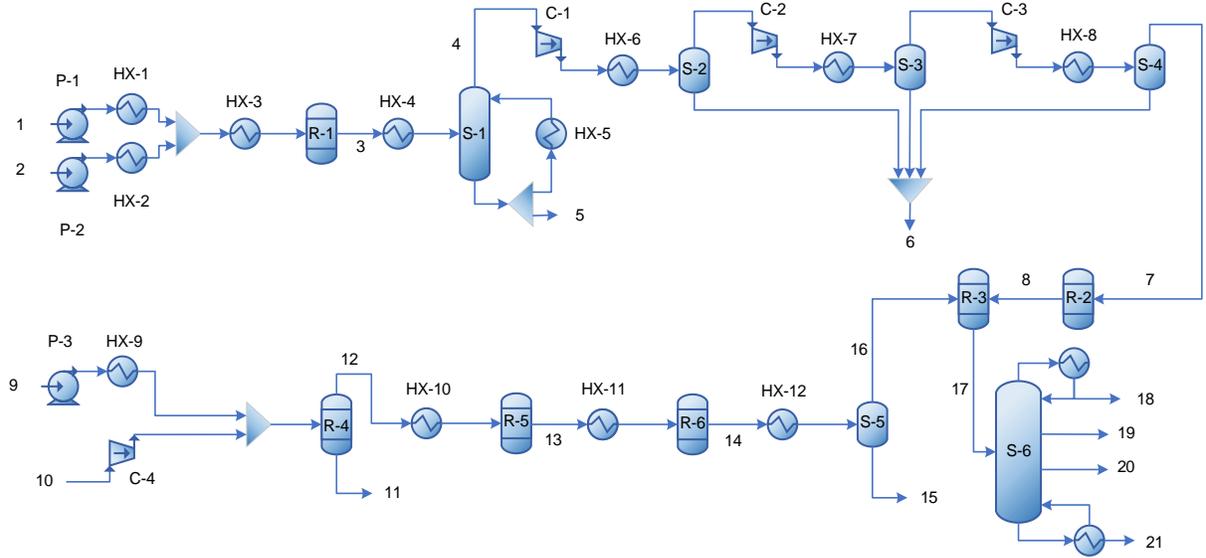


Figura 4.5. Diagrama de flujo del proceso ATJ (Byogy Renewables, 2011).

4.5. Intensificación del proceso

El modelado de los esquemas intensificados se llevó a cabo en la zona de separación del etanol, proponiendo una secuencia de columna con salida lateral de vapor (Figura 4.6a) y una secuencia de columna de pared divisoria (Figura 4.6b). Es de notar que Aspen Plus 8.8 no posee un módulo específico para la columna DWC, motivo por el cual se adoptó la configuración de columna térmicamente acoplada (Figura 4.6c), la cual es termodinámicamente equivalente cuando no existe transferencia de energía a través de la pared divisoria (Petlyuk et al., 1965; Kiss y Suszwalak, 2012) y capaz de ser modelada y simulada en Aspen Plus 8.8. Al igual que en la secuencia convencional, se utilizó el modelo NRTL con el módulo RADFRAC y variando el número total de etapas, las etapas de alimentación, la relación destilado/alimentación, la relación de reflujo y el diámetro de las columnas. Se seleccionó un plato tipo tamiz con espaciado de 0.6096 m entre cada uno.

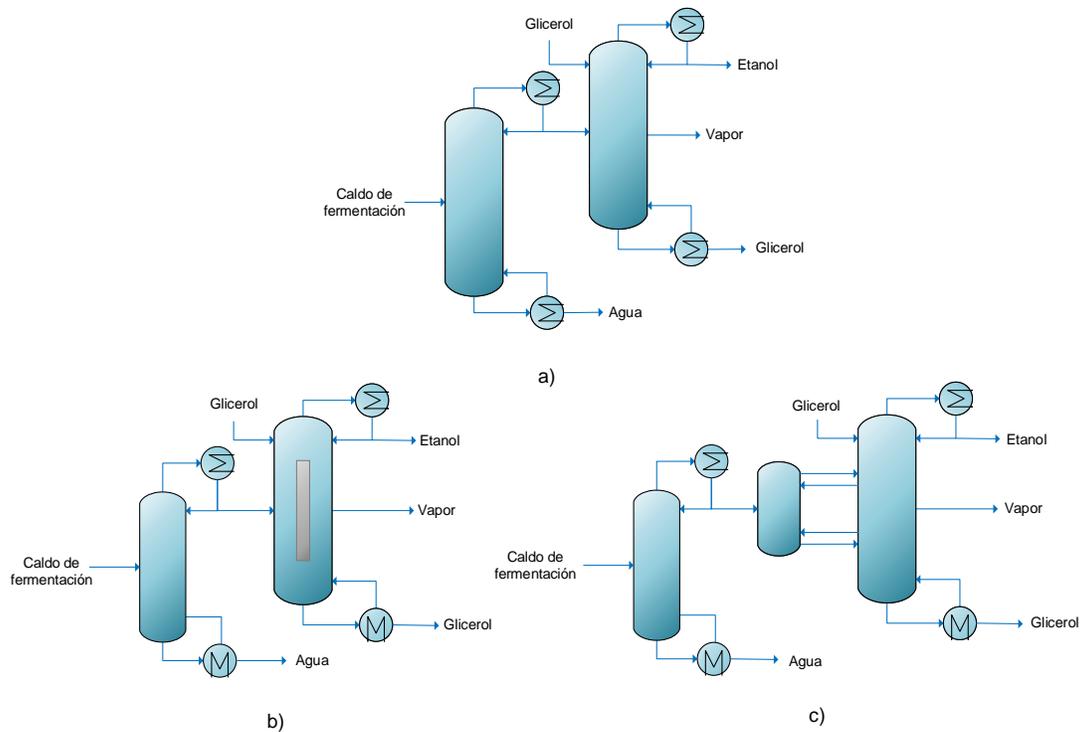


Figura 4.6. Esquemas intensificados: a) de columna con salida lateral de vapor; b) de pared divisoria (DWC); c) modelado de DWC como columna térmicamente acoplada

4.6. Optimización del proceso

Continuando con el esquema de manufactura modular, se realizó la optimización de los procesos biomasa a etanol y etanol a bioturbosina. Las funciones objetivo, variables de decisión, así como el método de optimización se detallan a continuación.

4.6.1. Funciones objetivo

Para evaluar la sostenibilidad del proceso en términos económicos y ambientales, se seleccionaron el costo total anual (TAC) y el ecoindicador-99 (EI99) como funciones objetivo para ambos procesos. Asimismo, para el proceso de producción de etanol se incluyó la producción anual del alcohol para satisfacer con bioturbosina una demanda del 5.5% de turbosina convencional en México (SENER, 2017). Estas se expresan en la Ecuación 4.8:

$$F_{obj}(\vec{X}) = \begin{cases} \text{Min}(TAC, EI99) \\ \text{Max}(EtOH) \end{cases}$$

$$s. t.$$

$$\vec{y}_k \geq \vec{x}_k$$
(4.8)

donde:

\vec{X} : vector de variables de decisión

\vec{y}_k : valor obtenido del parámetro k

\vec{x}_k : valor deseado del parámetro k

4.6.1.1. Variables de decisión y restricciones

En esta sección se presentan las variables de decisión, sus rangos de optimización y las restricciones para los procesos biomasa – etanol y etanol – bioturbosina.

Las variables de decisión y sus rangos de optimización para los procesos de explosión de vapor, ácido diluido y separación se presentan en las Tablas 4.2, 4.3 y 4.4, respectivamente.

Tabla 4.2. Variables de decisión para explosión de vapor.

	Pretratamiento			Hidrólisis			Fermentación		
	Variable	Rango	Ref.	Variable	Rango	Ref.	Variable	Rango	Ref.
Bagazo de caña	t (min)	4 - 60	124	t (h)	4 - 96	144	t (h)	2 - 24	136
	T (°C)	160 - 190	124	Enzima (FPU/g)	8 - 15	144	Glucosa (g/L)	50 - 100	136
	P (bar)	6.18 - 9.5	124	rpm	170 - 500	104			
Rastrojo de maíz	t (min)	5 - 25	86	t (h)	4 - 72	144	t (h)	2 - 24	136
	T (°C)	150 - 180	86	Enzima (FPU/g)	10 - 30	144	Glucosa (g/L)	50 - 100	136
	P (bar)	4.76 - 10.02	86	rpm	170 - 500	104			

Tabla 4.3. Variables de decisión de pretratamiento ácido.

	Pretratamiento			Hidrólisis			Fermentación		
	Variable	Rango	Ref.	Variable	Rango	Ref.	Variable	Rango	Ref.
Bagazo de caña	t (min)	5 - 15	86	t (h)	4 - 96	80	t (h)	2 - 24	136
	T (°C)	170 - 190	86	Enzima (FPU/g)	8 - 15	80	Glucosa (g/L)	50 - 100	136
	P _{vap} (bar)	10.02 - 15.55	86	rpm	170 - 500	104			
	% ácido	0.45 - 0.85	86						
Rastrojo de maíz	t (min)	5 - 10	16	t (h)	4 - 96	170	t (h)	2 - 24	136
	T (°C)	190 - 210	16	Enzima (FPU/g)	5 - 15	170	Glucosa (g/L)	50 - 100	136
	P _{vap} (bar)	15.55 - 23.19	16	rpm	170 - 500	104			
	% ácido	0.01 - 0.5	16						

Tabla 4.4. Variables de decisión de separación de etanol (Towler y Sinnott, 2012).

	Rango
Etapas totales	10 - 120
Etapas de alimentación	2 - 119
Etapas de solvente	3 - 118
T _{solvente} (°C)	70 - 100
Relación de reflujo	0.1 - 5
Relación D/F	0 - 1
Diámetro (m)	0.5 - 1.7
Salida lateral de vapor ^a	20 - 80
Etapas adicionales ^a	20 - 80
Flujos de interconexión (kg/h) ^a	1 - 500

a) Para secuencias intensificadas

En la Tabla 4.5 se presenta el conteo de las variables de decisión para el proceso biomasa – etanol. Posteriormente, en la Tabla 4.6, se presentan las restricciones del problema de optimización.

Tabla 4.5. Variables de decisión de proceso biomasa – etanol

Concepto	Calendarización	BC-EV	BC-AD	RM-EV	RM-AD	Destilación extractiva ^a		
						1	2	3
Cantidad de azúcar	12							
X ^b	12							
Y ^b	12							
Z ^b	12							
Temperatura		8	8	8	8	1	1	1
Presión		1	1	1	1			
Tiempo de residencia		3	3	3	3			
Concentración de ácido			1		1			
Concentración de enzima		1	1	1	1			
Número de platos						3	2	3
Plato de alimentación						3	2	2
Plato de solvente						1	1	1
Relación de reflujo						3	2	2
Relación D/F						3	2	2
Diámetro						3	2	3
Solvente/Alimentación						1	1	1
Salida lateral								3
Flujos de interconexión								2
TOTAL	48	13	14	13	14	18	13	20

a) 1: Secuencia convencional; 2: Secuencia con salida lateral de vapor; 3: Secuencia con DWC

b) Ver Figura 4.1

Tabla 4.6. Restricciones del proceso biomasa – etanol.

Parámetro	Restricción
Volumen de reactores	≤ 40 000 m ³
Composición de etanol en la mezcla a destilación	≥ 5% peso
Recuperación de etanol en columna de preconcentración	≥ 99%
Recuperación de etanol en columna de destilación extractiva	≥ 99.5%
Pureza de etanol en columna de preconcentración	≥ 80.0% peso
Pureza final de etanol	≥ 99.5% peso
Pureza final de glicerol	≥ 99.5% peso
Pureza final de agua	≥ 99.5% peso

Las variables de decisión y restricciones utilizadas en la optimización del proceso de producción de bioturboquina se muestran en las Tablas 4.7 y 4.8, respectivamente:

Tabla 4.7. Variables de decisión de proceso etanol – bioturboquina.

Concepto	Bombas/ Compresores	Intercambiadores	Reformado	R-1	R-2	R-3	Destilación
Presión	10	15	6	2	1	1	1
Temperatura		15	6	2	1	1	
Número de platos							2
Plato de alimentación							1
Reflujo							1
Flujo de destilado							1
Flujos laterales de salida							2
Diámetro							2
TOTAL	10	30	12	4	2	2	10

Tabla 4.8. Restricciones del proceso etanol – bioturboquina.

Parámetro	Restricción
Flujo de bioturboquina	≥ 25 365 kg/h
Producción anual de bioturboquina	≥ 215 600 ton
	≥ 258 millones de litros

4.6.1.2. Costo total anual

Para calcular el costo total anual se estimaron los costos capitales y de operación, según la Ecuación 3.1 mostrada previamente. Se consideró un tiempo de retorno de la inversión de 5 años y un total de 8500 horas de operación anuales.

Los costos capitales se calcularon con el método propuesto por Guthrie (1969), resumido en el diagrama de flujo de la Figura 4.7 y detallado en el Apéndice C. Por otro lado, los costos operativos se calcularon tomando en cuenta los costos de los servicios de calentamiento y enfriamiento, la electricidad y los insumos. Estos se detallan en la Tabla 4.9.

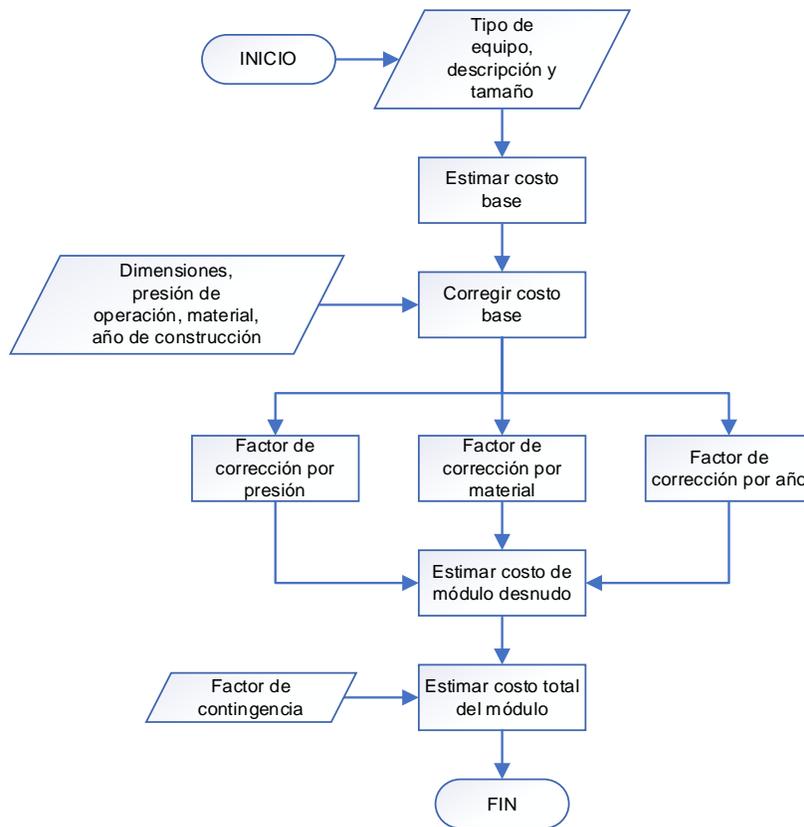


Figura 4.7. Algoritmo de cálculo de costos capitales por el método de Guthrie (1969).

Tabla 4.9. Costos operativos.

Servicio/Insumo	Costo unitario	Referencia
Vapor de alta presión	\$0.048/kg	Towler y Sinnott (2012)
Vapor de media presión	\$0.039/kg	Towler y Sinnott (2012)
Vapor de baja presión	\$0.027/kg	Towler y Sinnott (2012)
Agua de enfriamiento	\$0.135/ton	Ulrich y Vasudevan (2006)
Electricidad	\$0.0681/kWh	EIA (2020)
Bagazo de caña	\$25.0/ton	SADER (2019); SAGARPA (2019)
Rastrojo de maíz	\$58.5/ton	SADER (2019); SAGARPA (2019)
Agua de proceso	\$1.19/ton	Statista (2020)
Ácido sulfúrico	\$117.80/ton	Argus (2020)
Enzima	\$507.0/ton	Wang et al. (2014)
Glicerol	\$0.755/kg	Mota et al. (2017)

4.6.1.3. Ecoindicador-99

El ecoindicador-99 se calculó con la Ecuación 3.2 mostrada previamente. Los factores de peso se muestran en la Tabla 4.10:

Tabla 4.10. Factores de peso para las categorías de impacto (Quiroz-Ramírez et al., 2017).

Categoría de impacto	Electricidad (pts/kWh)	Vapor (pts/kg)	Acero (pts/kg)	Agua (pts/kg)
Cancerígenos	1.290E-03	1.040E-04	6.32E-03	2.870E-06
Por compuestos orgánicos	1.010E-05	1.560E-03	8.01E-02	1.320E-05
Cambio climático	4.070E-03	1.270E-03	1.31E-02	4.350E-06
Radiación	8.940E-05	1.910E-06	4.51E-04	4.170E-07
Capa de ozono	5.410E-07	7.780E-07	4.55E-06	1.630E-08
Ecotoxicidad	2.140E-04	2.850E-04	7.45E-02	1.800E-06
Acidificación/Eutrofización	9.880E-04	1.210E-04	2.710E-03	9.520E-07
Uso de tierra	4.640E-04	8.600E-05	3.730E-03	1.700E-06
Minerales	5.850E-05	8.870E-06	7.420E-02	1.270E-06
Combustible fósil	1.010E-02	1.240E-02	0.059	1.550E-05

4.6.2. Método estocástico de optimización

Se implementó el método de optimización estocástica de Evolución Diferencial con Lista Tabú (Srinivas y Rangaiah, 2007) haciendo uso de una plataforma híbrida que incorporó Microsoft Excel y Aspen Plus 8.8. En ella, un vector de variables de decisión es enviada a Microsoft Excel utilizando un intercambio dinámico de datos mediante tecnología COM. En Microsoft Excel, tales valores se atribuyen a variables de proceso requeridas por Aspen Plus 8.8. Una vez que la simulación es completada, Aspen Plus retorna el vector resultante a Microsoft Excel. Finalmente, Microsoft Excel analiza los valores de la función objetivo y propone nuevos valores de las variables de decisión de acuerdo con el método de optimización estocástica (Errico et al., 2016). Este tipo de herramienta, ilustrado en la Figura 4.8, ha sido exitosamente aplicado a diseño de procesos en los trabajos de Sánchez-Ramírez et al. (2016), Errico et al. (2016), Quiroz-Ramírez et al. (2017) y Ramírez-Márquez et al. (2019).



Figura 4.8. Plataforma híbrida para optimización estocástica por DETL.

La optimización se llevó a cabo por separado para los procesos de producción de etanol y producción de bioturbosina.

Los parámetros requeridos por el método y recomendados por Sánchez-Ramírez et al. (2017) se reportan en la Tabla 4.11.

Tabla 4.11. Parámetros del método de optimización.

Tamaño de población	Número de generaciones	Tamaño de lista tabú	Probabilidad de cruzamiento	Probabilidad de mutación	Radio tabú
120	1000	60	0.9	0.3	0.0001

4.7. Comparación de modelos

Al finalizar la optimización de ambos sistemas, convencional e intensificados, se compararon los resultados obtenidos para los criterios económico y ambiental, y se decidió cuál de los tres es más rentable y limpio.

La metodología propuesta se resume en el diagrama de flujo mostrado en la Figura 4.9.

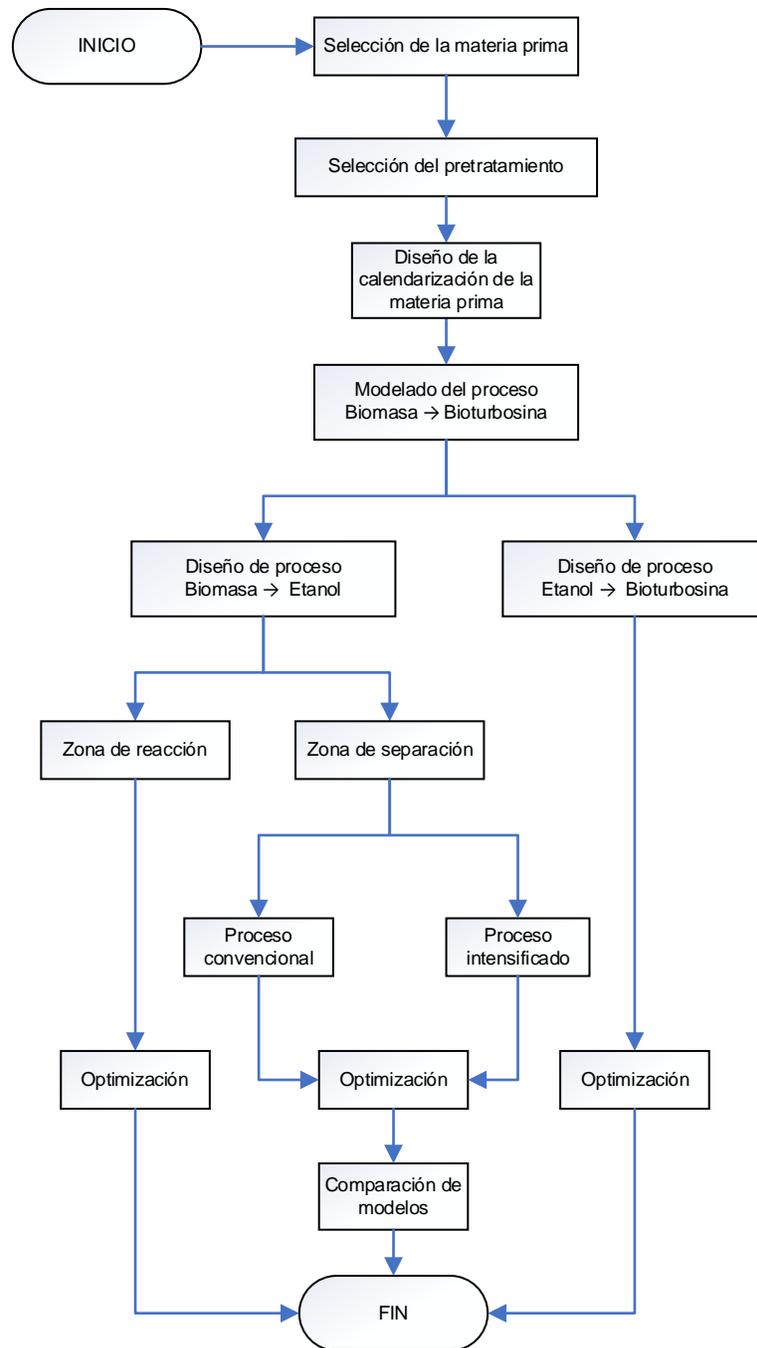


Figura 4.9. Diagrama de flujo de la metodología propuesta.

CAPÍTULO 5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

A continuación, se discuten los resultados obtenidos durante el proceso de optimización. Primero, se muestran los resultados de la calendarización de la materia prima y posteriormente la optimización del módulo biomasa – etanol y del módulo etanol – bioturbosina. Entre los resultados se incluyen los frentes de Pareto correspondientes, los valores óptimos de las funciones objetivo económica y ambiental y los parámetros óptimos de diseño y operación de cada módulo.

5.1. Calendarización

En la Figura 5.1 se muestra la cantidad anual de bagazo de caña y rastrojo de maíz sometidos a ambos pretratamientos, de explosión de vapor y ácido diluido, y requeridos para producir el flujo óptimo de etanol. En total, se requieren 8 105 500 ton/año de bagazo de caña, de los cuales el 46% se somete a explosión de vapor y el 54% se envía al pretratamiento ácido; y 396 430 ton/año de rastrojo de maíz, del cual el 28% se somete a explosión de vapor y el 72% se envía al pretratamiento ácido. Como se puede observar, los requerimientos de biomasa no se encuentran en conflicto con la producción anual de ambas biombras mostrada en la Figura 2.18.

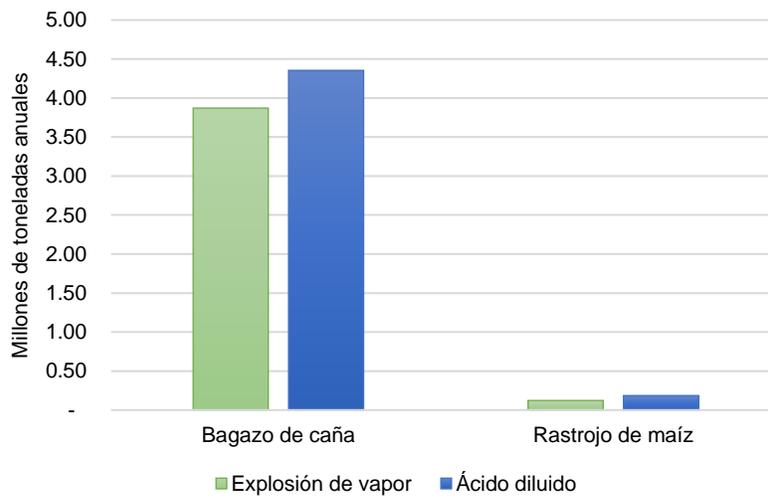


Figura 5.1. Requerimiento anual de biomasa en procesos de explosión de vapor y ácido diluido.

De igual manera, en la Figura 5.1 se observa que, en el óptimo, el requerimiento de bagazo de caña es mucho mayor que el de rastrojo de maíz. Esto se explica por el hecho de que es más costoso procesar rastrojo de maíz en los trenes de reacción que involucran ambos pretratamientos, como se observa en la Figura 5.2a, de tal manera que el método de optimización compensa este efecto elevando los requerimientos de bagazo de caña. La misma observación aplica para el ecoindicador-99. En la Figura 5.2b se muestra cómo el procesamiento de rastrojo de maíz por ambas vías resulta en un mayor impacto

ambiental en contraste con el bagazo de caña. Nuevamente, para minimizar este efecto el método se orienta a elegir el bagazo de caña como la materia prima más adecuada a procesar. Adicionalmente, el bagazo de caña tiene un mayor contenido de azúcares hexosas y su costo es menor al del rastrojo de maíz, por lo cual el método de optimización tiende a elegirla como la mejor biomasa.

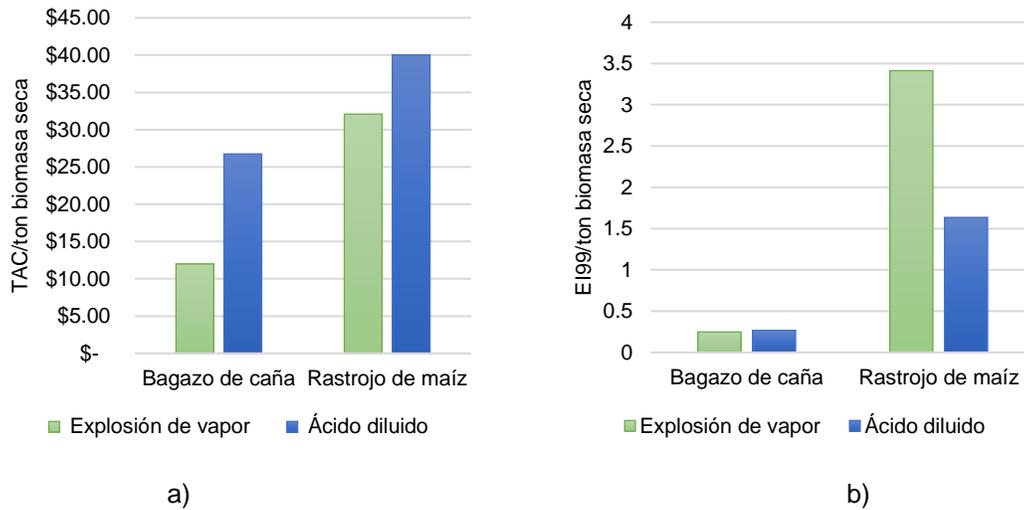
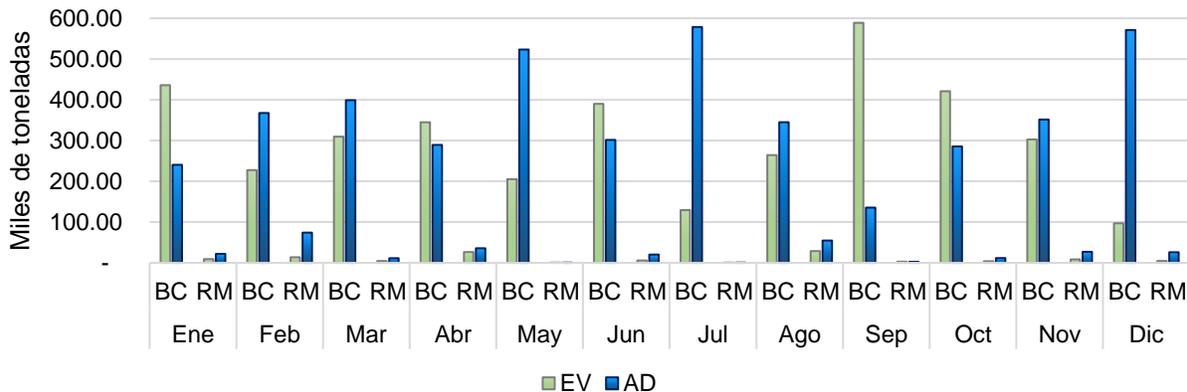


Figura 5.2. Efecto del pretratamiento y tipo de biomasa sobre a) costo total anual y b) ecoindicador-99

Finalmente, en la Figura 5.3 se muestra la distribución de la materia prima durante el año. Nuevamente, la distribución mensual no se encuentra en conflicto con la reportada en la Figura 2.18. Asimismo, se observa una tendencia del método de optimización a elegir el bagazo de caña procesado con ácido diluido. Esto se atribuye a que la combinación bagazo/ácido ofrece un mejor rendimiento con un bajo TAC y EI99 como se aprecia en la Figura 5.2 y en la Tabla 5.1.



BC: Bagazo de caña; RM: Rastrojo de maíz; EV: Explosión de vapor; AD: Ácido diluido

Figura 5.3. Calendarización de la biomasa.

Tabla 5.1. Rendimientos (kg etanol/kg biomasa seca).

	Bagazo de caña	Rastrojo de maíz
Explosión de vapor	14.70	14.80
Ácido diluido	16.13	17.05

5.2. Optimización de producción de etanol

En las siguientes subsecciones se muestran los resultados de la optimización de la zona de reacción y de la zona de separación.

5.2.1. Optimización de la zona de reacción

La Figura 5.4 muestra los frentes de Pareto para la optimización del proceso de producción de etanol sin tomar en cuenta la secuencia de separación. En ella se observa que la máxima producción se logró en 79 894 kg/h (679 100 ton/año) con una pureza mayor al 99.5% en peso, a un TAC mínimo de 0.656 USD/kg etanol y un EI99 mínimo de 0.414 ecopuntos/kg etanol.

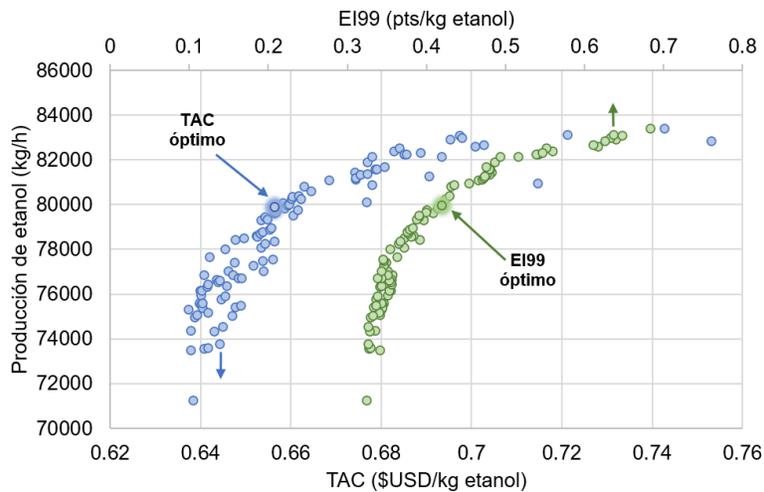


Figura 5.4. Frente de Pareto de proceso biomasa – etanol (sin secuencia de separación).

La tendencia observada en la Figura 5.4 es típica de una optimización multiobjetivo en la cual se maximizan y minimizan las funciones objetivo. En este caso, se espera que una mayor producción de etanol demande equipos de mayor tamaño y una mayor cantidad de energía e insumos, lo cual se traduce en un incremento en el costo total anual. De manera simultánea, se espera un aumento en el ecoindicador debido al impacto ambiental ocasionado por los requerimientos de electricidad, agua, vapor, acero e insumos.

La Figura 5.5 muestra el frente de Pareto TAC contra EI99 para la zona de reacción. Claramente, no se observa un compromiso entre ambas funciones objetivo puesto que ambas están relacionadas directamente, es decir, cuanto mayor es el TAC mayor es el EI99. Un análisis del TAC revela que alrededor del 95% del costo total corresponde a los costos operativos, como lo muestra la Figura 5.6.

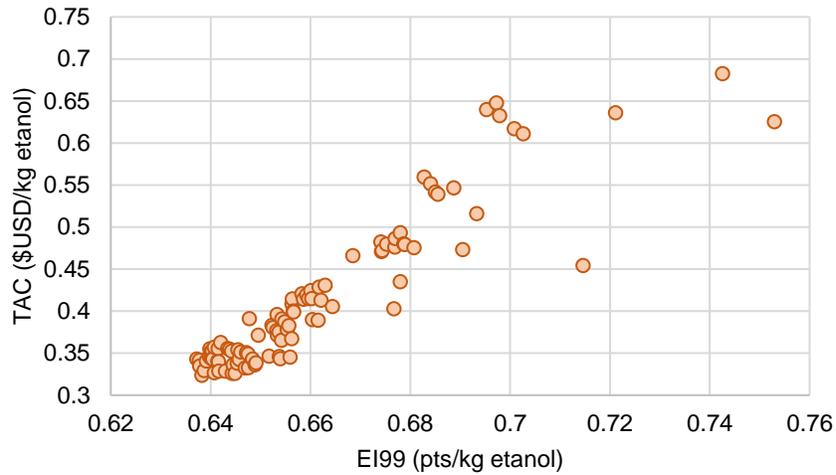


Figura 5.5. Frente de Pareto TAC vs. EI99 para zona de reacción en proceso biomasa – etanol.

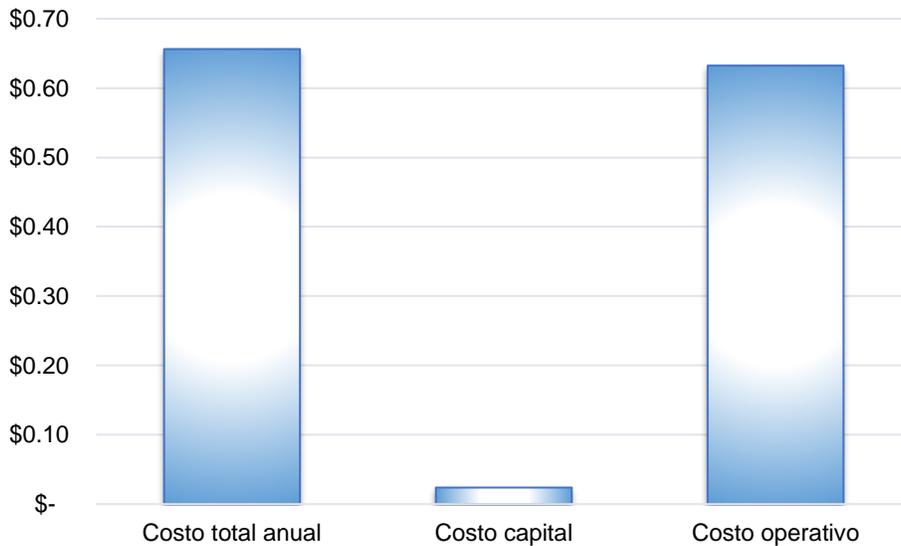


Figura 5.6. Contribución de costos operativos al TAC en el punto óptimo de la zona de reacción.

5.2.2. Optimización de la zona de separación

A continuación, se presentan los resultados de la optimización del proceso de separación del etanol, tanto convencional como intensificados, alrededor del óptimo obtenido en la subsección anterior. La Figura 5.7 muestra los frentes de Pareto para la producción óptima de etanol, según la Figura 5.4. Esta vez se observa un claro compromiso entre las funciones objetivo económica y de impacto ambiental para la secuencia convencional e intensificadas de separación. Se observa que, para la secuencia convencional (A) se logró un TAC y un EI99 mínimos de 1.295 USD/kg etanol y 0.4716 ecopuntos/kg etanol, respectivamente. Por otro parte, con la secuencia de columna con salida lateral de vapor (B) se obtuvo un óptimo de 1.223 USD/kg etanol y 0.4635 ecopuntos/kg etanol. Esto representa una reducción de 5.56% en el TAC y de 1.72% en el ecoindicador respecto a la secuencia convencional. Finalmente, con la secuencia de columna de pared divisoria (C) se obtuvo un TAC de 1.230 USD/kg etanol y un EI99 de 0.4578 ecopuntos/kg etanol. Finalmente, el esquema con pared divisoria logró un ahorro de 5.02% en el TAC y una disminución de 2.92% en el ecoindicador respecto a la secuencia convencional.

Una observación interesante radica en el frente de Pareto de la secuencia C. Entre los diseños C2 y C3, la diferencia entre los ecoindicadores es del orden de 10^{-4} , mientras que la diferencia entre los TAC es de 0.014. Es decir, la diferencia respecto al EI99 no es lo suficientemente significativa como para descartar al diseño C3 como mejor que el diseño B2. Sin embargo, desde un punto de vista de utopía, el diseño óptimo de la secuencia C se halla alrededor del punto C2.

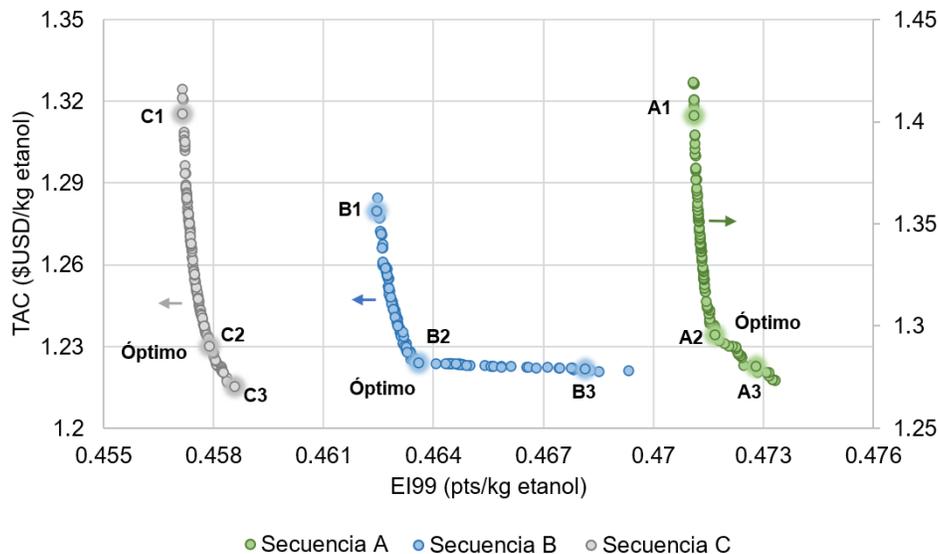


Figura 5.7. Frente de Pareto de proceso biomasa – etanol (con secuencia de separación).

La Tabla 5.2 muestra un resumen de las funciones objetivo óptimas de los procesos convencional e intensificados.

Tabla 5.2. Funciones objetivo óptimas.

	A	B	C
TAC (USD/kg etanol)	1.295	1.223	1.230
% reducción		5.56	5.02
EI99 (pts/kg etanol)	0.4716	0.4635	0.4578
% reducción		1.72	2.92

Se observa que la configuración más económica es la secuencia de columna con salida lateral de vapor (B). Sin embargo, desde el punto de vista ambiental la secuencia con columna de pared divisoria (C) es la mejor alternativa. La Figura 5.8 muestra cómo la cantidad de solvente es el factor que más influye en los costos operativos de las secuencias de destilación. Ésta contribuye con alrededor del 75% al costo total de cada secuencia de separación. También se observa que la secuencia B utiliza menos solvente que la secuencia C, razón por la cual es la opción más económica. Esto puede atribuirse a la reducción en la carga térmica en la columna de pared divisoria la cual, para lograr la pureza deseada, es compensada con una mayor cantidad de solvente, como se discutirá más adelante.

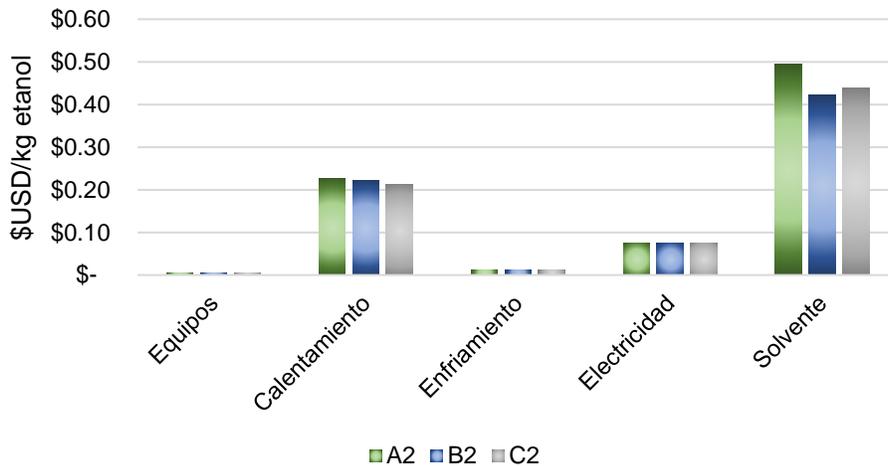


Figura 5.8. Análisis de TAC para secuencias de separación en el punto óptimo.

Continuando con la Figura 5.7 se observa que en los tres casos disminuye el costo total anual a medida que aumenta el ecoindicador. Para conocer la razón de este comportamiento, se consideran tres diseños en cada secuencia y se analizan en función de sus parámetros de diseño. Éstas se muestran en las Tablas 5.3, 5.4 y 5.5 para las secuencias A, B y C, respectivamente. Ahí se observa que, para los tres esquemas, la carga térmica se incrementa con la relación de reflujo, el cual es un comportamiento común a los

procesos de destilación. Comparando los datos reportados en estas tablas con la Figura 5.7, se observa que los diseños con un mayor ecoindicador tienden a operar con mayores relaciones de reflujo, mayores cargas térmicas y, por lo tanto, mayores cantidades de vapor, lo cual contribuye a incrementar el EI99. Esto se debe a que la generación de vapor implica la quema de combustibles fósiles, lo cual influye de manera directa en el ecoindicador como se muestra en la Figura 5.9.

Como se mencionó, la cantidad de solvente, reflejada en la relación solvente/alimentación, disminuye a medida que aumenta la carga térmica de la segunda columna, posiblemente como una compensación para lograr la pureza deseada del etanol. Este efecto se observa en las secuencias A, B y C. En el caso de la secuencia B, la relación de solvente se estabiliza al alcanzar el mínimo costo, como se ve en la Figura 5.10.

Tabla 5.3. Parámetros de diseño de secuencia convencional.

		A1	A2	A3
Columna 1	Etapas	66	57	50
	Etapa de alim.	26	28	29
	Relación de reflujo	1.678	1.712	1.878
	Diámetro	0.705	0.609	0.911
	Carga en rehervidor (MW)	160.27	160.65	163.97
Columna 2	Etapas	61	64	64
	Etapa de alim.	47	46	50
	Etapa de solv.	14	20	23
	Solv./Alim.	0.720	0.589	0.564
	Relación de reflujo	0.320	0.466	0.501
	Diámetro	0.855	0.806	0.797
	Carga en rehervidor (MW)	28.97	30.86	31.42
Columna 3	Etapas	54	68	51
	Etapa de alim.	22	28	30
	Relación de reflujo	0.106	0.122	0.125
	Diámetro	0.848	0.999	0.988
	Carga en rehervidor (MW)	9.48	8.68	8.30
	Carga total (MW)	198.72	200.19	203.69
	TAC	1.403	1.296	1.278
	ECO99	0.4711	0.4717	0.4728

Tabla 5.4. Parámetros de diseño de secuencia con salida lateral de vapor.

		B1	B2	B3
Columna 1	Etapas	51	51	51
	Etapa de alim.	24	24	22
	Relación de reflujo	1.660	1.660	1.654
	Diámetro	0.755	0.761	0.745
	Carga en rehervidor (MW)	160.661	160.684	158.577
Columna 2	Etapas	65	64	70
	Etapa de alim.	48	48	48
	Etapa de solv.	12	6	9
	Salida lateral	63	63	64
	Solv./Alim.	0.573	0.504	0.504
	Relación de reflujo	0.508	0.691	0.713
	Diámetro	0.991	0.966	0.991
	Carga en rehervidor (MW)	40.198	43.155	43.180
	Carga total (MW)	200.86	203.84	201.76
	TAC	1.280	1.224	1.222
	ECO99	0.4625	0.4636	0.4681

Tabla 5.5. Parámetros de diseño de secuencia con columna de pared divisoria.

		C1	C2	C3
Columna 1	Etapas	51	51	51
	Etapa de alim.	24	27	22
	Relación de reflujo	1.660	1.659	1.654
	Diámetro	0.755	0.739	0.802
	Carga en rehervidor (MW)	160.661	160.674	158.286
Columna 2	Etapas	80	79	80
	Etapa de alim.	23	20	20
	Etapa de solv.	4	4	4
	Salida lateral	69	52	61
	Solv./Alim.	0.626	0.522	0.503
	Relación de reflujo	0.515	0.697	0.798
	Diámetro	1.215	0.983	0.927
	Carga en rehervidor (MW)	18.722	20.730	22.410
	Carga total (MW)	179.383	181.403	180.695
	TAC	1.316	1.230	1.215
	ECO99	0.4572	0.4579	0.4586

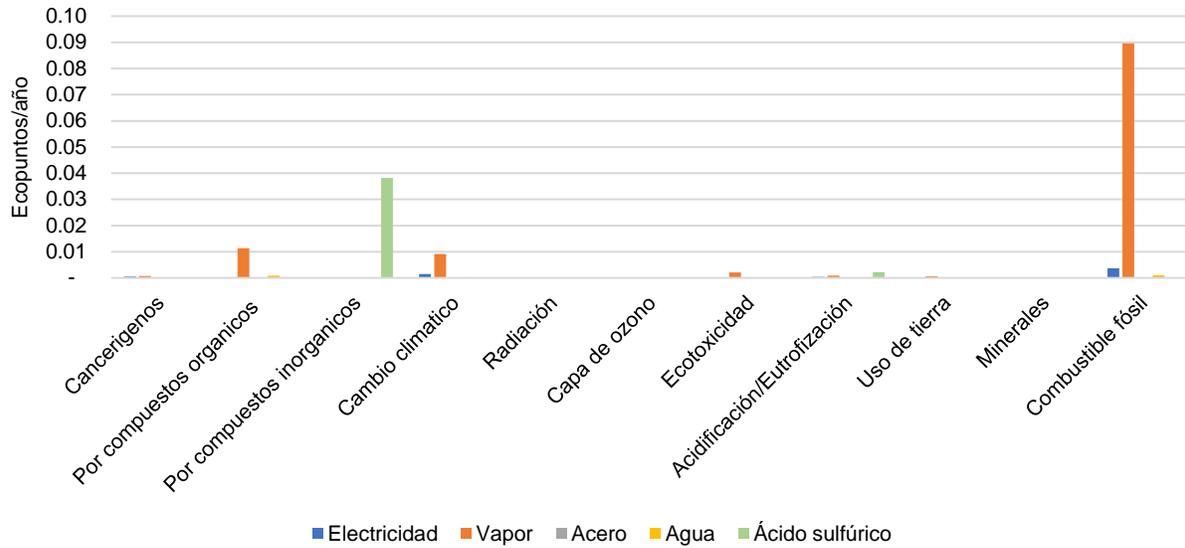


Figura 5.9. Análisis del ecoindicador-99 para la secuencia reacción – separación B.

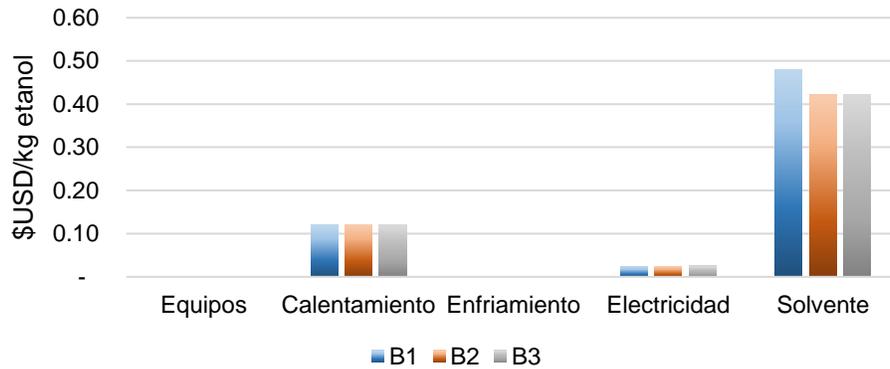


Figura 5.10. Análisis del costo total anual para la secuencia de separación B.

5.2.3. Parámetros de operación y dimensiones óptimas

Las Tablas 5.6 y 5.7 muestran los parámetros de operación y dimensiones óptimas de los equipos de proceso en las distintas configuraciones.

Tabla 5.6. Resultados de optimización de reactores.

	Operación	P (bar)	T (°C)	Tiempo de residencia (h)	%H ₂ SO ₄	Enzima (FPU/g celulosa)	Volumen (m ³)
BC-EV	Pretratamiento	6.76	163.54	0.10			142.96
	Hidrólisis	1.00	50.00	93.94		13.70	39,952.34
	Fermentación	1.00	35.00	23.88			17,300.77
BC-AD	Pretratamiento	1.00	188.13	0.18	0.8005		413.10
	Hidrólisis	1.00	50.00	93.07		14.79	39,404.52
	Fermentación	1.00	35.00	23.80			17,230.49
RM-EV	Pretratamiento	6.29	160.70	0.28			36.53
	Hidrólisis	1.00	50.00	59.75		28.25	5,309.70
	Fermentación	1.00	35.00	23.77			709.55
RM-AD	Pretratamiento	1.00	191.75	0.13	0.1032		114.52
	Hidrólisis	1.00	50.00	33.06		8.58	19,289.97
	Fermentación	1.00	35.00	23.59			2,451.31

En concordancia con lo reportado en las Figura 5.1, los reactores de mayor tamaño fueron los que procesan bagazo de caña. Por otro lado, en la Tabla 5.7 se observa que la carga térmica total en el rehervidor de la configuración con pared divisoria es de 181.35 MW, mientras que en las configuraciones convencional y con salida lateral de vapor, la carga térmica total es de 203 MW. Es decir, el esquema con pared divisoria ahorra 10.6% de los requerimientos energéticos de los otros esquemas. Sin embargo, en cuanto al costo total anual, el esquema más rentable es el de salida lateral de vapor.

Tabla 5.7. Resultados de optimización de secuencias de destilación.

	Convencional			Con salida lateral de vapor		Con pared divisoria	
	Columna 1	Columna 2	Columna 3	Columna 1	Columna 2	Columna 1	Columna 2
No. platos	57	64	68	51	64	51	79
Plato Alimentación	28	46	28	24	48	27	20
Plato Solvente		20			6		4
Salida lateral de vapor					63		52
Rel. Reflujo	1.712	0.466	0.122	1.660	0.691	1.659	0.6970
Rel. D/F	0.0662	0.9309	0.0997	0.0662	0.9242	0.0662	0.9181
Diámetro (m)	0.609	0.8060	0.9993	0.7610	0.9658	0.739	0.9832
Altura (m)	29.87	35.96	24.38	29.87	38.4	29.87	46.93
Temperatura de solvente (°C)		77.9			78.6		77.8
Relación Solvente/Alim. 2		0.589			0.5036		0.5224
<i>Purezas (%wt)</i>							
Etanol	92.64%	99.51%		91.79%	99.53%	91.98%	99.50%
Agua			99.99%		99.75%		98.22%
Glicerol			99.50%		99.99%		99.99%
<i>Recuperación</i>							
Etanol	99.99%	99.99%		99.99%	99.98%	99.99%	99.99%
Agua	0.54%		95.69%	0.58%	91.50%	0.58%	94.29%
Glicerol			99.99%		99.99%		99.97%
<i>Carga térmica (MW)</i>							
Condensador	65.15	28.34	4.71	62.00	32.19	62.00	32.45
Rehervidor	160.65	30.86	8.68	160.68	43.155	160.67	20.73

5.3. Optimización de producción de bioturbosina

En la Figura 5.11 se muestra el frente de Pareto para la optimización del proceso de producción de bioturbosina a partir del etanol. En este caso, se logró un TAC mínimo de 0.275 USD/kg bioturbosina y un EI99 mínimo de 70.18 ecopuntos/kg bioturbosina. Se atribuye este valor del ecoindicador al mayor impacto ambiental inherente a la presencia de hidrocarburos en el proceso. Al final, este diseño es capaz de producir 224 206 ton/año (266 912 m³/año) de bioturbosina, el cual satisface una demanda del 5.72% de turbosina convencional en México.

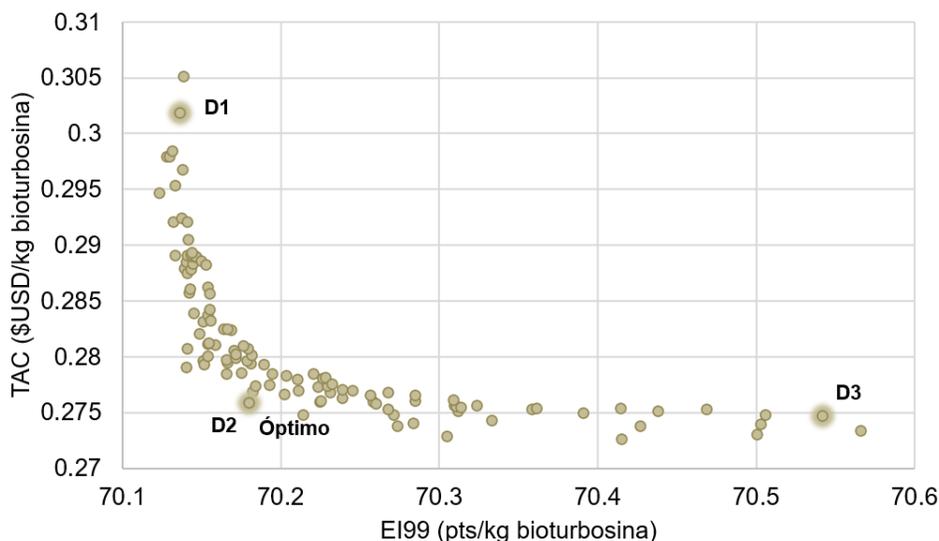


Figura 5.11. Frente de Pareto de proceso etanol – bioturbosina.

Es de observarse que las funciones objetivo no presentan una variación significativa a lo largo del frente de Pareto, por lo que cualquier punto representaría diseños equivalentes, es decir, se trata de un diseño flexible puesto que, a pesar del cambio de las condiciones de operación, los indicadores económico y ambiental no varían sustancialmente. No obstante, un análisis del ecoindicador revela que la principal fuente de impacto ambiental es el flujo de hidrocarburos procesados en las zonas de deshidratación, oligomerización, destilación e hidrogenación, como se muestra en la Figura 5.12 para el punto óptimo. Esta es la razón por la cual, a diferencia del proceso biomasa – etanol, se presentan ecoindicadores elevados.

En cuanto al costo total anual, la mayor contribución es atribuida a los costos de los servicios de calentamiento, los cuales representan cerca del 75% de los costos operativos y el 50% del TAC. Tomando los tres puntos indicados en el frente de Pareto y desglosando sus costos en la Figura 5.13 es posible observar que la disminución en el TAC es más bien atribuida a una reducción en el costo de los equipos y en los servicios de calentamiento.

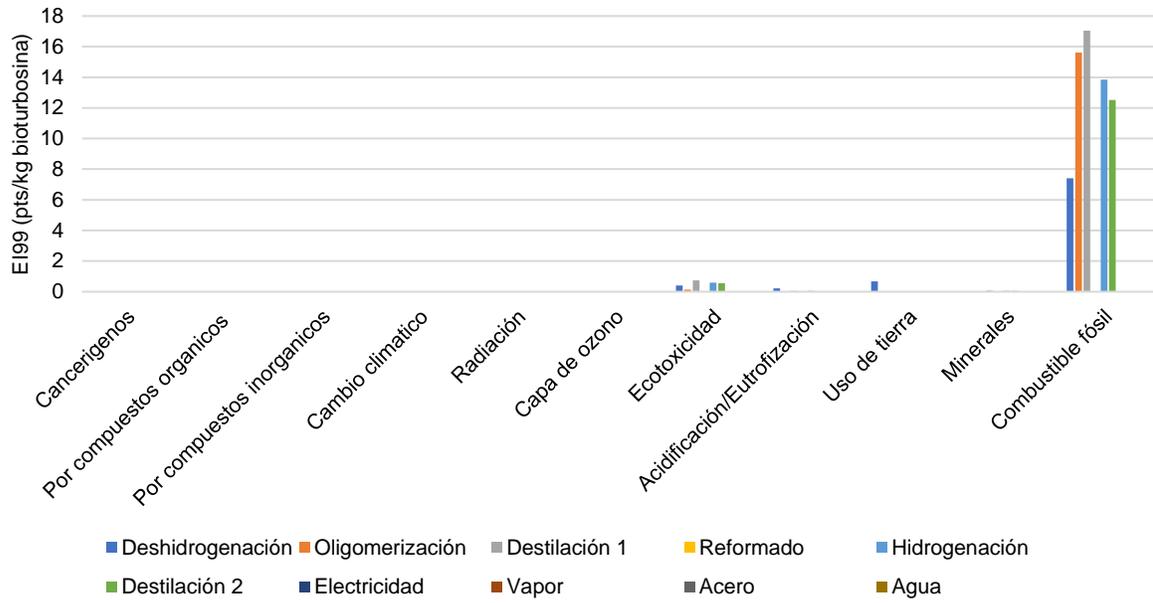


Figura 5.12. Análisis del ecoindicador para el proceso etanol – bioturbosina.

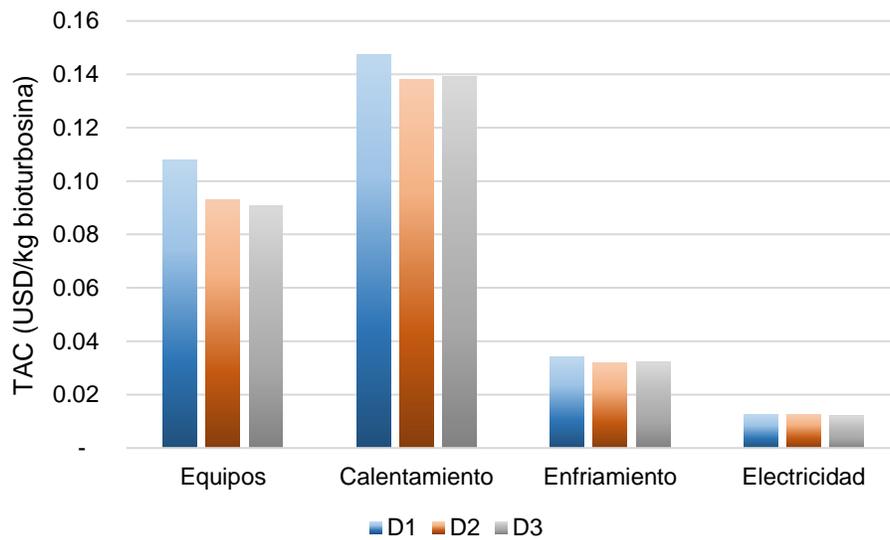


Figura 5.13. Análisis de TAC para el proceso etanol – bioturbosina.

5.3.1. Parámetros de operación

La Tabla 5.8 muestra los parámetros de operación de los equipos requeridos.

Tabla 5.8. Resultados de optimización de proceso ATJ.

Bombas/ Compresores		Intercambiadores			Reactores			Separadores		
	P (bar)		P (bar)	T (°C)		P (bar)	T (°C)		P (bar)	T (°C)
P-1	1	HX-1	1	132.03	R-1	10.77	418.61	S-1	1	-
P-2	11.09	HX-2	9.98	131.51	R-2	52.90	408.21	S-2	11.79	42.76
P-3	26.14	HX-3	12.46	348.54	R-3	8.89	237.30	S-3	22.47	30.51
C-1	8.87	HX-4	12.82	73.24	R-4	22.79	915.61	S-4	33.62	37.97
C-2	10.92	HX-5	1.16	21.94	R-5	19.30	364.85	S-5	2.35	32.94
C-3	7.75	HX-6	10.55	30.53	R-6	13.80	232.28	S-6	1.68	-
C-4	29.85	HX-7	17.19	39.23						
		HX-8	27.02	42.78						
		HX-9	28.07	261.73						
		HX-10	21.89	342.56						
		HX-11	19.31	211.35						
		HX-12	15.55	45.82						

La Tabla 5.9 muestra los parámetros de diseño de la columna de fraccionamiento (S-6) del proceso ATJ.

Tabla 5.9. Parámetros de diseño de columna de fraccionamiento.

Número de platos	46
Plato Alimentación	45
Salida de bioturbosina	4
Salida de diésel	43
Relación de reflujo	27.16
Diámetro (m)	1.061
Naftas (kg/h)	6 662.65
Bioturbosina (kg/h)	26 377.16
Diésel (kg/h)	6 878.17
Aceites pesados (kg/h)	3 896.03

5.4. Balances de materia de proceso biomasa – etanol – bioturbosina

Las Figuras 5.14 a 5.16 muestran los balances de materia para los procesos óptimos biomasa – etanol y etanol – bioturbosina.

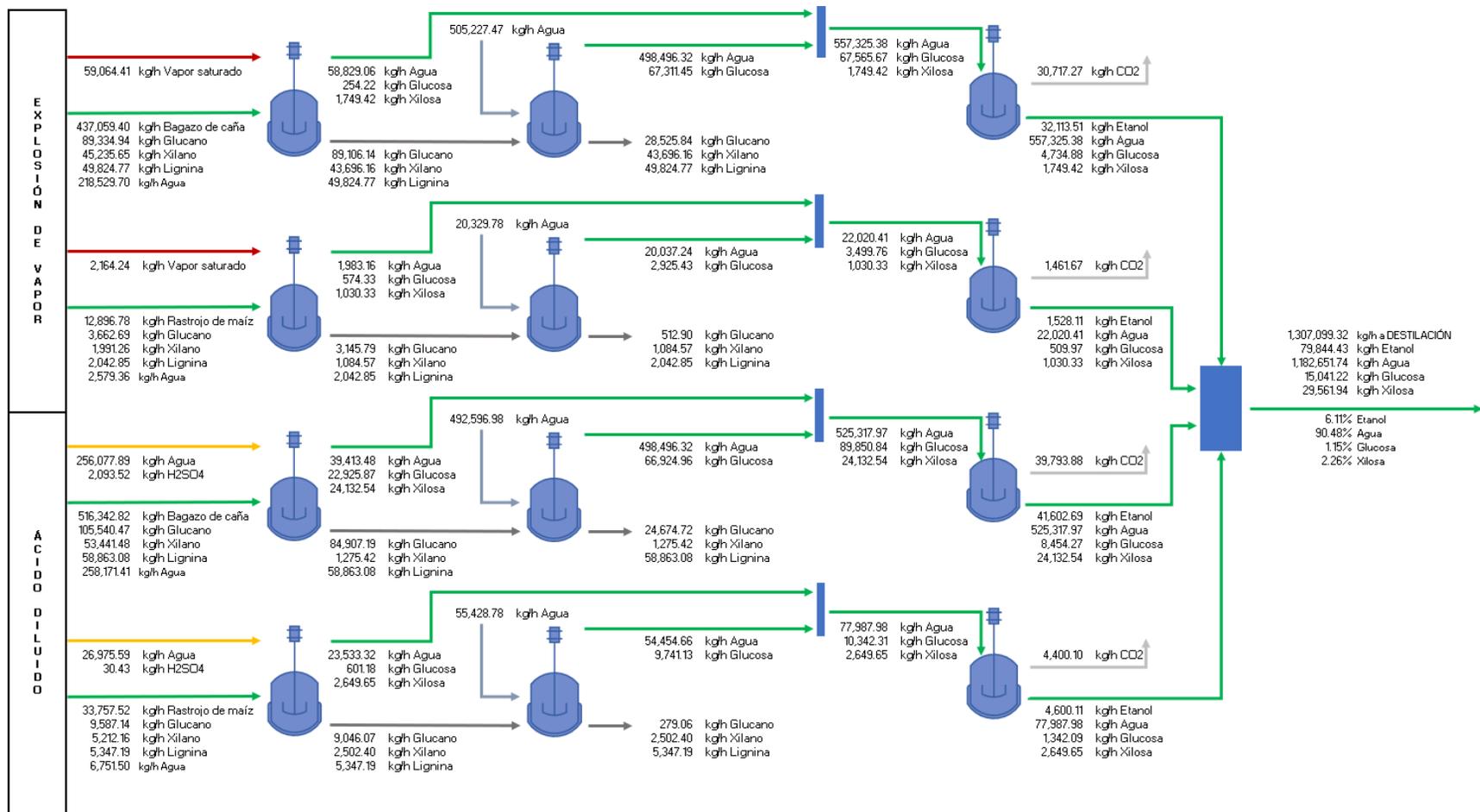


Figura 5.14. Balances de materia de la zona de reacción de proceso óptimo biomasa – etanol.

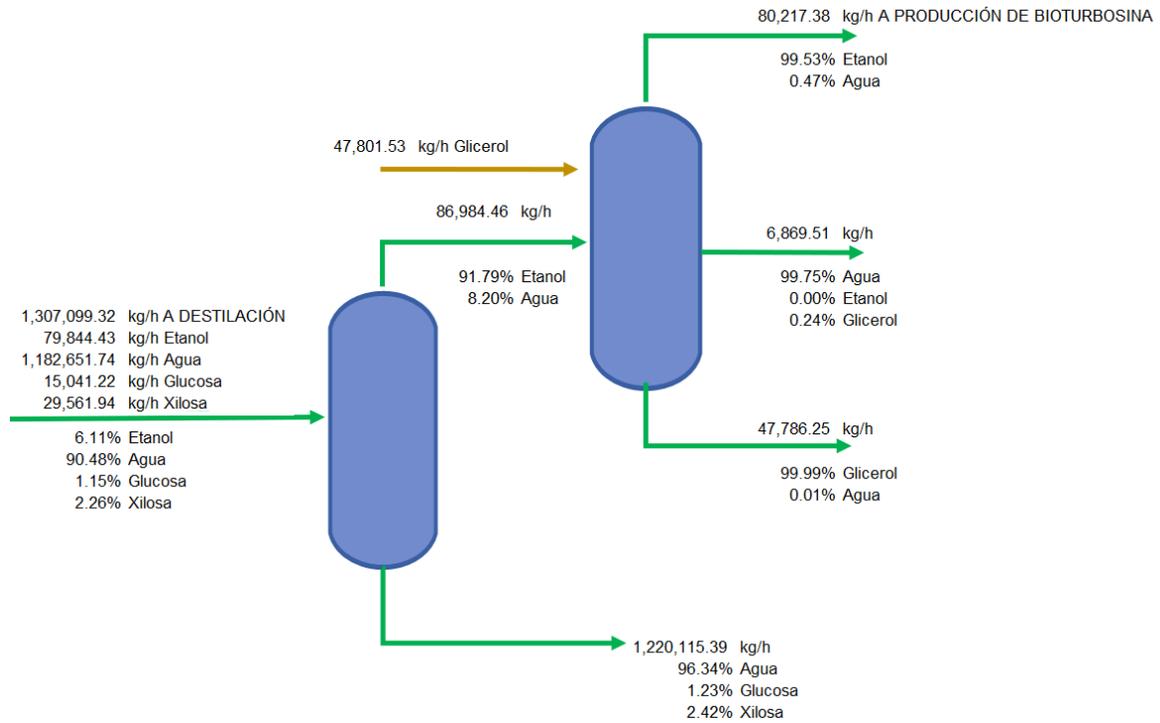


Figura 5.15. Balance de materia de la zona de separación de proceso óptimo biomasa – etanol.

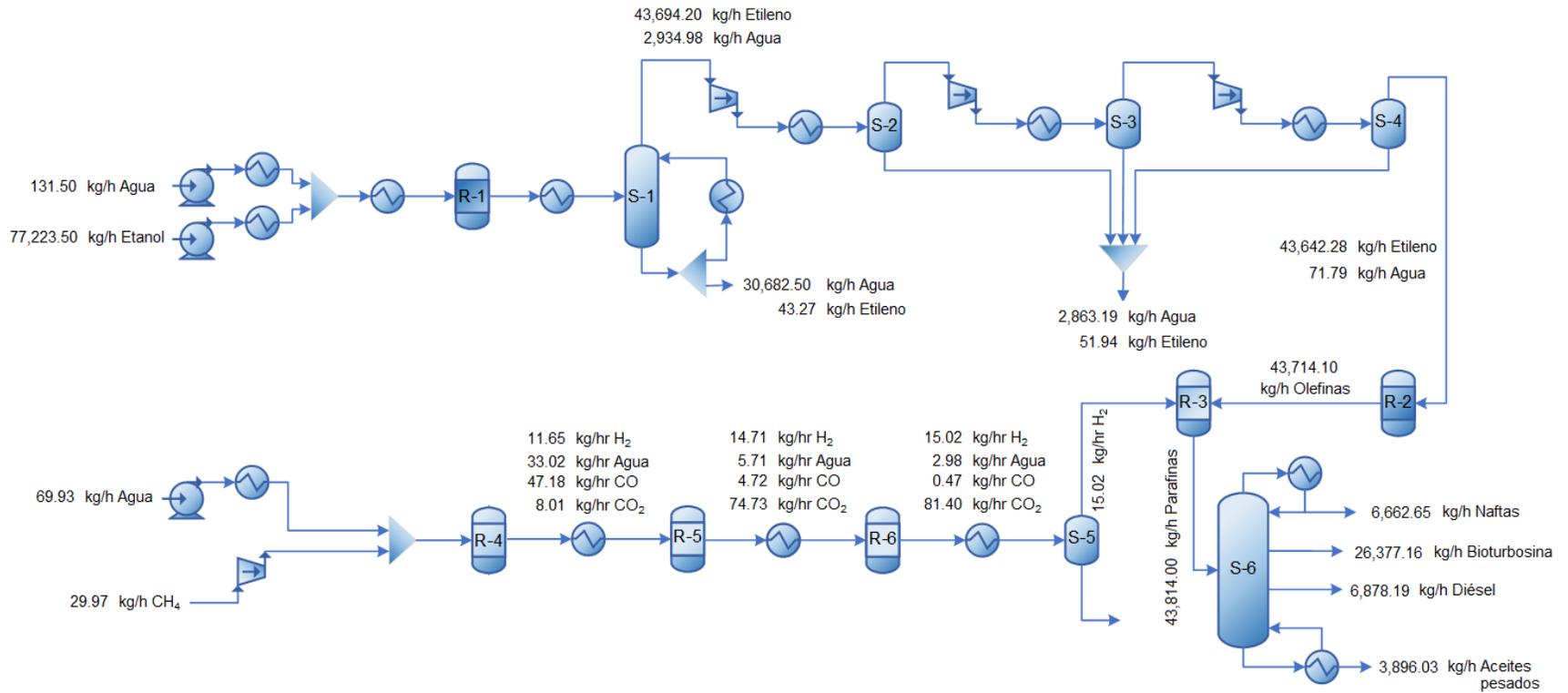


Figura 5.16. Balance de materia de proceso óptimo etanol – bioturbosina.

5.5. Precio mínimo de venta

A lo largo de la sección de Resultados de este trabajo se han analizado los diversos factores que afectan el desempeño económico y ambiental de ambos módulos de proceso, biomasa – etanol y etanol – bioturbosina. Se ha visto que los menores costos anuales se presentan con elevados ecoindicadores. Bajo estas circunstancias, la información proporcionada por los frentes de Pareto no es suficiente para conocer qué tan rentable es un diseño si no se conoce el precio mínimo de venta del biocombustible para dicho diseño.

En la presente sección se realiza un análisis del precio de venta de la bioturbosina basada en los diferentes diseños del proceso biomasa – etanol y tomando los tres puntos señalados en el frente de Pareto para la producción de bioturbosina, en la Figura 5.11. Este análisis se esquematiza en la Figura 5.17.

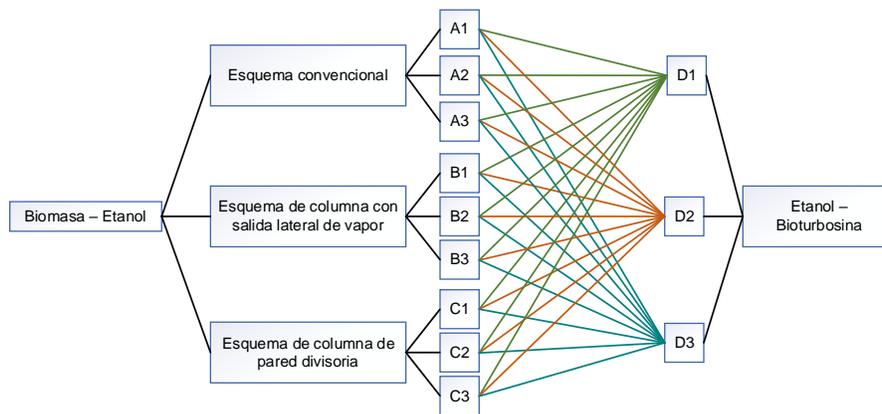


Figura 5.17. Combinaciones para cálculo de precio de venta.

La Figura 5.18 muestra los precios de venta de la bioturbosina para los diversos escenarios planteados. Obsérvese que los menores precios de venta se lograron con ambos procesos intensificados, B y C. Sin embargo, es necesario realizar algunas observaciones. Por un lado, entre los diseños B2 y C2, el que presenta el menor de los precios de venta es el B2. Esto coincide con los frentes de Pareto mostrados en la Figura 5.7, en los cuales el diseño con columna de salida lateral de vapor exhibe el menor TAC. Por otro lado, de manera global el diseño C3 exhibe los menores precios de venta. Esto se asocia al hecho de que este diseño presenta el menor TAC de los presentados en la Figura 5.7. Sin embargo, y como se comentó en la sección 5.2.2, desde un punto de vista de utopía el diseño C2 es el óptimo. Además, si bien el diseño C3 presenta el menor precio de venta, éste aún no es rentable, aspecto que se discutirá más adelante.

En la Figura 5.18b, la cual corresponde al punto óptimo del proceso etanol – bioturbosina, se observa que el menor de los precios de venta entre los óptimos A2, B2 y C2 se logró con el diseño B2. Este

comportamiento se esperaba al haberse obtenido el menor TAC con este diseño. En el punto óptimo B2-D2 el precio mínimo de venta resultó en 1.653 USD/litro. El precio de venta de la turbosina convencional en México en 2020 fue de 0.414 USD/litro de turbosina. Esto es un indicador de que el proceso completo no es rentable, puesto que el precio mínimo de venta de la bioturbosina es cuatro veces mayor que el precio de venta de la turbosina fósil.

A este hecho contribuyó en gran medida la cantidad del solvente, como se mencionó en el análisis del TAC en la sección 5.2.2. Una manera de reducir este costo es integrar glicerol a la destilación extractiva como subproducto de una biorrefinería de biodiésel. De esta forma se evitaría la compra del solvente y, dentro del marco de una biorrefinería, se alimentaría al proceso siendo subproducto de la obtención de biodiésel. En este sentido, el glicerol obtenido de la producción del biodiésel tiene un precio entre 0.09 y 0.20 USD/kg, mientras que el glicerol obtenido por otras rutas tiene un precio entre 0.60 y 0.91 USD/kg (Mota et al., 2017).

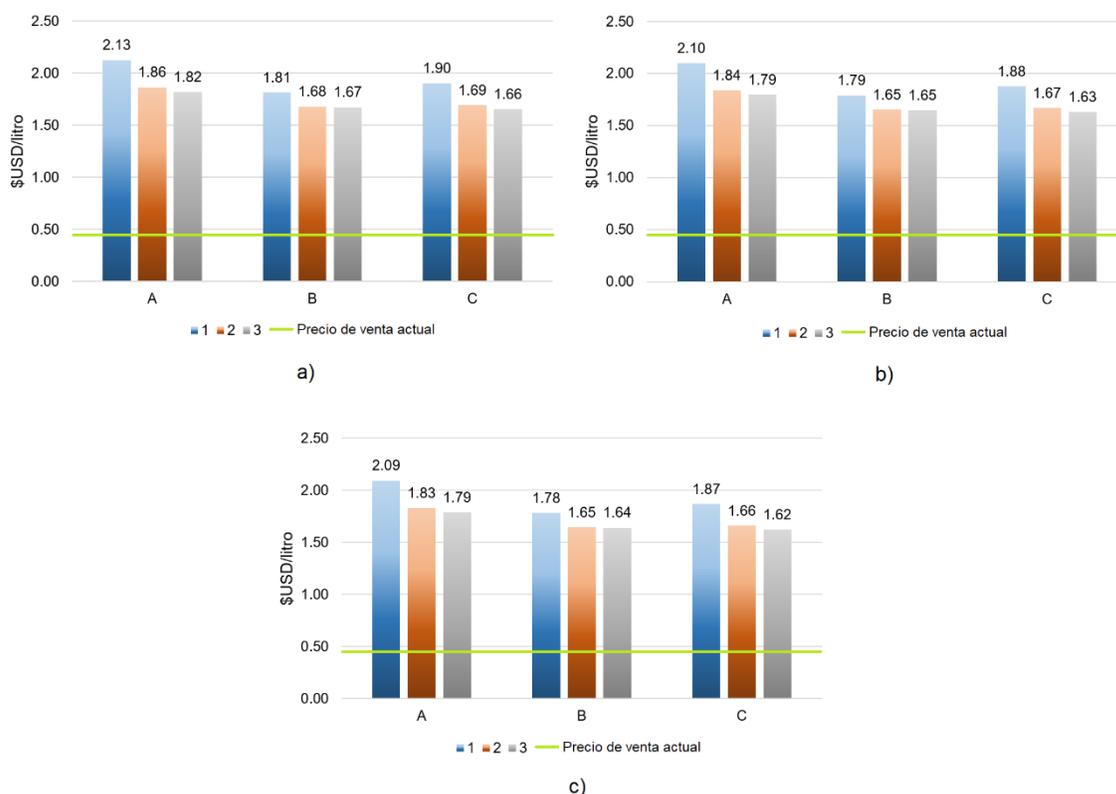


Figura 5.18. Precio mínimo de venta de la bioturbosina para los diseños a) D1, b) D2 y c) D3 del proceso etanol – bioturbosina.

Otra área de oportunidad para disminuir el precio de venta de la bioturbosina es la reducción en el uso de energía en la purificación del etanol incrementando su composición a la salida del fermentador. En este trabajo, se logró una composición del 6% en peso de etanol. Sin embargo, el incremento en esta composición reduciría los costos energéticos en la columna de preconcentración la cual, como bien se ha demostrado, es la que mayor energía consume en el rehervidor. Esto se puede lograr cambiando la biomasa o el microorganismo en la fermentación. Si se cambia la biomasa, ésta debe proveer los azúcares suficientes para aumentar su composición a la entrada del fermentador. Si se cambia el microorganismo, éste debe ser capaz de mejorar los rendimientos etanol/azúcar en la fermentación e, incluso, ser capaz de fermentar pentosas de tal manera que en el fermentador se lleve a cabo una cofermentación con un solo microorganismo.

Finalmente, la intensificación del proceso contribuiría en gran medida a la reducción en los costos operativos y, por lo tanto, a la disminución del precio de venta. Si se compara el precio de venta obtenido con las secuencias intensificadas con el obtenido con la secuencia convencional en la Figura 5.18, se observa una reducción del 10% por lo que, sin lugar a duda, la intensificación de la zona de reacción del proceso biomasa – etanol y del proceso etanol – bioturbosina contribuiría a mejorar el precio de venta hasta que el proceso entero sea rentable.

CAPÍTULO 6. CONCLUSIONES

Se diseñó un proceso intensificado de producción de bioturbosina por la ruta de alcoholes producidos de biomasa lignocelulósica. Con la simulación del proceso, se encontró que éste es capaz de producir 266 912 m³ anuales del biocombustible, volumen que satisface 5.72% de la demanda nacional de turbosina convencional y que es mayor a la producción necesaria al 2024 estimada por SENER (2017) y Clúster Bioturbosina CEMIE-Bio (2015).

Con la intensificación del proceso de purificación del etanol se observó que la configuración más viable desde el punto de vista económico fue la de columna con salida lateral de vapor. Ésta consiguió ahorros de 5.56% en el TAC y una reducción de 1.72% en el EI99. En contraste, la configuración con columna de pared divisoria consiguió una reducción mayor en el ecoindicador, de 2.92%; y menores ahorros en el TAC, de 5.02%. Se identificó que el costo del solvente contribuyó al 75% del costo total anual de cada secuencia de purificación. El análisis de la cantidad de solvente involucrada en cada configuración dio a conocer que el esquema de columna con salida lateral de vapor utilizó menos solvente que el esquema de columna de pared divisoria.

Es importante mencionar que el esquema con una columna de pared divisoria no presentó cambios significativos en el EI99 y que el diseño C3 presenta un mejor desempeño económico y ambiental que el diseño B2. Sin embargo, desde un punto de vista de utopía el diseño óptimo se encuentra en las cercanías al punto C2.

En cuanto al proceso etanol – bioturbosina, se relacionaron los elevados valores del ecoindicador al inherente impacto ambiental ocasionado por la presencia de hidrocarburos en cada una de las operaciones del proceso.

Finalmente, el diseño con el precio de venta más bajo fue el que incluyó la columna con salida lateral de vapor. Este resultó en 1.653 USD/litro de bioturbosina. Sin embargo, éste no fue menor al precio de venta de turbosina convencional en México (0.414 USD/litro) por lo que el proceso entero no es rentable. En la siguiente sección se ofrecen algunas recomendaciones para mejorar la rentabilidad del proceso entre otros aspectos.

TRABAJO A FUTURO Y RECOMENDACIONES

A futuro se espera que el esquema de manufactura modular junto con el diseño de la superestructura que contemple ambas biomásas y pretratamientos sea útil en el diseño de la cadena de suministro, tanto de insumos como de productos intermedios y finales, contribuyendo a la reducción en costos logísticos. Este trabajo ha dado el paso inicial para lograr este nuevo objetivo.

Se proyecta la integración de la hidrólisis y la fermentación en un solo equipo. Asimismo, los resultados obtenidos para las secuencias intensificadas de separación muestran una reducción

considerable en el ecoindicador. Se espera observar este mismo efecto al implementar sistemas intensificados en el módulo etanol – bioturbosina, el cual, como se observó, presenta un elevado impacto ambiental. De igual manera, esta innovación lograría la reducción de los costos capitales de esta sección.

En cuanto a la rentabilidad del proceso, se recomienda disminuir el precio de venta de la bioturbosina no sólo implementando estrategias de intensificación en ambos procesos sino explorando otras opciones de biomasa que provean de una cantidad mayor de azúcares, y otras opciones de microorganismos que contribuyan a mejorar el rendimiento etanol/azúcar en la fermentación. Con esto se lograría incrementar la concentración del etanol en el efluente del fermentador y disminuir los costos energéticos en la purificación. Para esto se propone fijar una concentración de etanol que disminuya los requerimientos energéticos en la destilación y mejore la rentabilidad del proceso y, de manera inversa, determinar la concentración de azúcares que debe tener la biomasa que produzca esa concentración de etanol.

Finalmente, se sugiere complementar los resultados obtenidos en este trabajo con un estudio de controlabilidad de los procesos biomasa – etanol y etanol – bioturbosina. En un trabajo previo, Alcocer-García et al. (2020) ha demostrado cómo los sistemas intensificados mejoran las propiedades de control en procesos de purificación de ácido levulínico involucrando objetivos económicos y ambientales. En este sentido, es importante confirmar la flexibilidad de los diseños obtenidos en este trabajo ante cualquier perturbación en estado dinámico.

PRESENTACIONES

Congresos nacionales

- X Congreso de Biotecnología y Bioingeniería del Sureste. Trabajo presentado: “Optimización de sistemas intensificados para la producción sustentable de bioturbosina por la ruta de alcoholes”. Mérida, Yucatán, México, Febrero de 2021

Congresos internacionales

- 2020 Virtual AIChE Annual Meeting. Trabajo presentado: “Optimization of Intensified Systems for the Sustainable Production of Alcohol-Based Biojet Fuel”. Virtual Meeting, November 2020

REFERENCIAS

1. Alalwana, H.A., Alminshid, A.H. y Aljaafari, H.A.S., (2019). Promising evolution of biofuel generations. Subject review. *Renewable Energy Focus*, 28, pp.127-39.
2. Alcocer-García, H.; Segovia-Hernández, J.G.; Prado-Rubio, O.A.; Sánchez-Ramírez, E.; Quiroz-Ramírez, J.J., (2020). Multi-objective optimization of intensified processes for the purification of levulinic acid involving economic and environmental objectives. Part II: A comparative study of dynamic properties. *Chemical Engineering & Processing: Process Intensification*, 147, 1-13
3. An-Tran, T.T., Phung-Le, T.K., Mai, P.T. y Nguyen, D.Q., (2019). Bioethanol Production from Lignocellulosic Biomass. In Y. Yun, ed. *Alcohol Fuels*. IntechOpen. pp.507-20.
4. ARA, (2020). ASTM International Approves New Production Pathway for Sustainable Aviation Fuel. [En línea] Disponible en: <https://www.ara.com/news/astm-international-approves-new-production-pathway-sustainable-aviation-fuel> [Acceso: 17 Abril 2020].
5. Argoti, A., Orjuela, A. y Narváez, P.C., (2019). Challenges and opportunities in assessing sustainability during chemical process design. *Current Opinion in Chemical Engineering*, 26, pp.96-103.
6. Argus, (2020). North America Sulfur and Sulfur Acid. [En línea] Disponible en: https://www.argusmedia.com/-/media/Files/sample-reports/argus-north-american-sulphur-and-sulphuric-acid.ashx?la=en&hash=13E10B4EC05BD2B983DD126771D2B698C011A00E&fbclid=IwAR2t7t3t4Dg4ONyxXCN4PuMexLIXo-OTV_rrv7bTkAQcQ82nRyQqhVLxRgY [Acceso: 22 Marzo 2021].
7. ASTM D1655, (2014). Standard Specification for Aviation Turbine Fuels. West Conshohocken: ASTM International.
8. Atsonios, K., Kougioumtzis, M.A., Panopoulos, K.D. y Kakaras, E., (2015). Alternative thermochemical routes for aviation biofuels via alcohols synthesis: process modeling, techno-economic assessment and comparison. *Applied Energy*, 138, pp.346-66.
9. Avraamidou, S., Baratsas, S.G., Tian, Y. y Pistikopoulos, E.N., (2019). Circular Economy - A challenge and an opportunity for Process Systems Engineering. *Computers and Chemical Engineering*, 133.
10. Ayude, M.A., Doumic, L.I., Cassanello, M.C. y Nigam, K.D.P., (2019). Clean Catalytic Oxidation for Derivatization of Key Biobased Platform Chemicals: Ethanol, Glycerol, and Hydroxymethyl Furfural. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 58, pp.16077-95.
11. Bajpai, P., (2016). Pretreatment of Lignocellulosic Biomass for Biofuel Production. Patiala: Springer.
12. Bajpai, P., (2018). Developments in Bioethanol. Kanpur: Springer.

13. Baldea, M., Egdar, T.F., Stanley, B.L. y Kiss, A.A., (2017). Modular Manufacturing Processes: Status, Challenges and Opportunities. *AIChE Journal*, 63, pp.4262-72.
14. Becker, T., Bruns, B., Lier, S. y Werners, B., (2020). Decentralized modular production to increase supply chain efficiency in chemical markets. *Journal of Business Economics*, <https://doi.org/10.1007/s11573-020-01019-4>.
15. Benjamin, Y., Cheng, H. y Görgens, J.F., (2013). Optimization of Dilute Sulfuric Acid Pretreatment to Maximize Combined Sugar Yield from Sugarcane Bagasse for Ethanol Production. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 172, pp.610-30.
16. Bondesson, P.M., Galbe, M. y Zacchi, G., (2013). Ethanol and biogas production after steam pretreatment of corn stover with or without the addition of sulphuric acid. *Biotechnology for Biofuels*, 6, pp.1-11.
17. Bonilla-Petriciolet, A., Rangaiah, G.P. y Segovia-Hernández, J.G., (2010). Evaluation of stochastic global optimization methods for modeling vapor–liquid equilibrium data. *Fluid Phase Equilibria*, 287, pp.111-25.
18. Bonilla-Petriciolet, A., Rangaiah, G.P. y Segovia-Hernández, J.G., (2011). Constrained and unconstrained Gibbs free energy minimization in reactive systems using genetic algorithm and differential evolution with tabu list. *Fluid Phase Equilibria*, 300, pp.120-34.
19. Braun-Unkhoff, M., Riedel, U. y Wahl, C., (2017). About the emissions of alternative jet fuels. *Aeronautical Journal*, 8, pp.167-80.
20. Brundtland Commission, (1987). Report of the World Commission on Environmental and Development. United Nations.
21. Byogy Renewables, (2011). Technical memorandum for analysis of biofuels from Byogy Renewables. Memorandum. Department of the Air Force USA.
22. CANAERO, (2020). Cámara Nacional de Aerotransportes. [En línea] Disponible en: <http://canaero.org.mx/datos-de-la-industria/precio-de-la-turbosina/> [Acceso: 23 Noviembre 2020].
23. Cara, C. et al., (2007). Influence of solid loading on enzymatic hydrolysis of steam exploded or liquid hot water pretreated olive tree biomass. *Process Biochemistry*, 42, pp.1003-09.
24. Ceballos, R.M., (2018). Bioethanol and Natural Resources. Substrates, Chemistry and Engineered Systems. New York: CRC Press.
25. Chemical Engineering, (2020). 2019 Chemical Engineering Plant Cost Index Annual Average. [En línea] Disponible en: <https://www.chemengonline.com/2019-chemical-engineering-plant-cost-index-annual-average/> [Acceso: 22 Marzo 2021].
26. Chen, H., (2015). Analysis of Energy Consumption on Steam Explosion Process. In *Gas Explosion Technology and Biomass Refinery*. Beijing: Springer. pp.74-77.
27. Clúster Bioturbosina, CEMIE-Bio, (2015). Anexo IV Plan de Negocios. México.

28. Conde-Mejía, C., Jiménez-Gutiérrez, A. y El-Halwagi, M., (2012). A comparison of pretreatment methods for bioethanol production from lignocellulosic materials. *Process Safety and Environmental Protection*, 90, pp.189-202.
29. Conde-Mejía, C., Jiménez-Gutiérrez, A. y Gómez-Castro, F.I., (2016). Dehydration, Purification of Bioethanol from a Fermentation Process: Alternatives for Dehydration. *Computer Aided Chemical Engineering*, 38, pp.373-78.
30. Contreras-Zarazúa, G. et al., (2019). Inherently Safer Design and Optimization of Intensified Separation Processes for Furfural Production. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 58, pp.6105-20.
31. Contreras-Zarazúa, G. et al., (2017). Multi-objective optimization involving cost and control properties in reactive distillation processes to produce diphenyl carbonate. *Computers and Chemical Engineering*, 105, pp.185-96.
32. Cruz-Neves, R. et al., (2020). A vision on biomass-to-liquids (BTL) thermochemical routes in integrated sugarcane biorefineries for biojet fuel production. *Reviews, Renewable and Sustainable Energy*, 119.
33. Datta, A., Hossain, A. y Roy, S., (2019). An Overview on Biofuels and Their Advantages and Disadvantages. *Assian Journal of Chemistry*, 31, pp.1851-58.
34. Dimian, A.C., Bildea, C.S. y Kiss, A.A., (2019). *Applications in Design and Simulation of Sustainable Chemical Processes*. Amsterdam: Elsevier.
35. Doliente, S.S. et al., (2020). Bio-aviation Fuel: A Comprehensive Review and Analysis of the Supply Chain Components. *Frontiers in Energy Research*, 8, pp.1-38.
36. EIA, (2020a). Annual Energy Outlook 2020. [En línea] Disponible en: <https://www.eia.gov/outlooks/aeo/pdf/aeo2020.pdf> [Acceso: 20 Marzo 2020].
37. EIA, (2020b). U.S. Energy Information Administration. [En línea] Disponible en: <https://www.eia.gov/opendata/qb.php?category=2135044> [Acceso: 23 Noviembre 2020].
38. EIA, (2020c). U.S. Energy Information Administration. [En línea] Disponible en: <https://www.eia.gov/opendata/qb.php?category=2135044&sdid=INTL.63-2-MEX-TBPD.A> [Acceso: 23 Noviembre 2020].
39. EIA, (2020d). Today in Energy. [En línea] Disponible en: <https://www.eia.gov/todayinenergy/detail.php?id=44996> [Acceso: 03 Noviembre 2020].
40. EIA, (2020). Electric Power Monthly. [En línea] Disponible en: https://www.eia.gov/electricity/monthly/epm_table_grapher.php?t=epmt_5_03 [Acceso: 22 Marzo 2021].
41. Errico, M. y Rong, B.G., (2012). Synthesis of new separation processes for bioethanol production by extractive distillation. *Separation and Purification Technology*, 96, pp.58-67.
42. Errico, M. et al., (2016). Synthesis and design of new hybrid configurations for biobutanol purification. *Computers & Chemical Engineering*, 84, pp.482-92.

43. Faik, A., (2013). Plant Cell Wall Structure-Pretreatment: the Critical Relationship in Biomass Conversion to Fermentable Sugars. In T. Gu, ed. *Green Biomass Pretreatment for Biofuels Production*. Ohio: Springer. pp.1-30.
44. Friedrich, J., Ge, M. y Pickens, A., (2020). World Resources Institute. [En línea] Disponible en: <https://www.wri.org/blog/2020/12/interactive-chart-top-emitters> [Acceso: 29 Marzo 2021].
45. García-Labiano, F. et al., (2018). The uses of bioethanol in chemical looping processes. In M. Brienza, ed. *Bioethanol and Beyond: Advances in Production Process and Future Directions*. São Paulo: Nova Science Publishers. pp.315-44.
46. Garlapati, V.K. et al., (2020). Circular economy aspects of lignin: Towards a lignocellulose biorefinery. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* , 130, pp.1-13.
47. Ge, M. y Friedrich, J., (2020). World Resources Institute. [En línea] Disponible en: <https://www.wri.org/blog/2020/02/greenhouse-gas-emissions-by-country-sector> [Acceso: 20 Marzo 2020].
48. Geleynse, S. et al., (2018). The Alcohol-to-Jet Conversion Pathway for Drop-In Biofuels: Techno-Economic Evaluation. *ChemSusChem*, 11, pp.3728-41.
49. Goedkoop, M. y Spriensma, R., (2001). The eco-indicator 99. A damage oriented for life cycle impact assessment. Methodology report and manual for designers. Methodology Report. Amersfoort: PRé Consultants.
50. Gómez-Castro, F.I., Rico-Ramírez, V., Segovia-Hernández, J.G. y Hernández, S., (2010). Feasibility study of a thermally coupled reactive distillation process for biodiesel production. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 49(3), pp.262-69.
51. Graver, B., Zhang, K. y Rutherford, D., (2019). CO2 emissions from commercial aviation, 2018. [En línea] Disponible en: https://theicct.org/sites/default/files/publications/ICCT_CO2-commercl-aviation-2018_20190918.pdf [Acceso: 07 Abril 2020].
52. Gu, Y. y Jerome, F., (2010). Glycerol as a sustainable solvent for green chemistry. *Green Chemistry*, 12, pp.1127-38.
53. Guthrie, K.M., (1969). Capital cost estimating. *Chemical Engineering*, 76, pp.14-142.
54. Gutiérrez-Antonio, C., Gómez-Castro, F.I., de Lira-Flores, J.A. y Hernández, S., (2017). A review on the production processes of renewable jet fuel. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 79, pp.709-29.
55. Gutiérrez-Antonio, C., Romero-Izquierdo, A.G., Gómez-Castro, F.I. y Hernández, S., (2021). *Production Processes of Renewable Aviation Fuel. Present Technologies and Future Trends*. Guanajuato: Elsevier.
56. Han, G.B., Jang, J.H., Ahn, M.H. y Jung, B.H., (2020). Recent Application of Bio-Alcohol: Bio-Jet Fuel. In Y. Yun, ed. *Alcohol Fuels. Current Technologies and Future Prospect*. IntechOpen. pp.104-18.

57. Hari, T.K., Yaakob, Z. y Binitha, N.N., (2015). Aviation biofuel from renewable resources: Routes, opportunities and challenges. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 42, pp.1234-44.
58. Harmsen, P., Huijgen, W., Bermudez, L. y Bakker, R., (2010). Literature review of physical and chemical pretreatment processes for lignocellulosic biomass. Report. Wageningen: Wageningen UR Food & Biobased Research.
59. Harvey, B.G. y Quintana, R.L., (2010). Synthesis of renewable jet and diesel fuels from 2-ethyl-1-hexene. *Energy & Environmental Science*, 3(3), pp.352-57.
60. Hasmukh-Shah, B. y Shah, P., (2015). Reactive Distillation in Process Industries. Technical Report. Nirma: Chemical Engineering Department - Institute of Technology - Nirma University.
61. Hileman, J., Stratton, R.W. y Donohoo, P.E., (2010). Energy Content and Alternative Jet Fuel Viability. *Journal of Propulsion and Power*, 26(6), pp.1184-96.
62. IATA, (2013). IATA Technology Roadmap 2013. [En línea] Disponible en: https://aviation.report/Resources/Whitepapers/6e0df8d7-f381-4a56-bef4-3f83fe8f65e1_IATA%20TECHNOLOGY%20ROADMAP%202013.pdf [Acceso: 07 Abril 2020].
63. IATA, (2016). Sustainable Aviation Fuels. [En línea] Disponible en: <https://www.iata.org/contentassets/d13875e9ed784f75bac90f000760e998/saf-what-is-saf.pdf> [Acceso: 11 Febrero 2020].
64. IATA, (2018). Annual Review. [En línea] Disponible en: <https://www.iata.org/contentassets/c81222d96c9a4e0bb4ff6ced0126f0bb/iata-annual-review-2018.pdf> [Acceso: 19 Marzo 2020].
65. IEA, (2018). Statistics. CO2 Emissions from Fuel Combustion.
66. Isikgor, F.H. y Becer, C.R., (2015). Lignocellulosic biomass: a sustainable platform for the production of bio-based chemicals and polymers. *Polymer Chemistry*, 6(25), pp.4497–559.
67. Jiménez-Gutiérrez, A., (2003). *Diseño de Procesos en Ingeniería Química*. México D.F.: Reverté.
68. Kadam, K., Rydholm, E.C. y McMillan, J.D., (2004). Development and Validation of a Kinetic Model for Enzymatic Saccharification of Lignocellulosic Biomass. *Biotechnology Process*, 20(3), pp.698-705.
69. Kaltschmitt, M. y Neuling, U., eds., (2018). Alcohol-to-Jet (AtJ). In *Biokerosene. Status and Prospects*. Berlin: Springer. pp.543-74.
70. Kandaramath-Hari, T., Yaakon, Z. y Binitha, N.N., (2015). Aviation biofuel from renewable resources: Routes, opportunities and challenges. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 42, pp.1234-44.
71. Karakoç, T.H., Colpan, C.O. y Şöhret, Y., (2017). *Advances in sustainable aviation*. Springer.

72. Keil, F.J., (2018). Process Intensification. *Reviews in Chemical Engineering*, 34(2), pp.135-200.
73. Kesava-Rao, A.V.R. et al., (2012). Water needs and productivity of *Jatropha curcas* in India: Myths and facts. *Biomass and Bioenergy*, 39, pp.175-81.
74. Kharina, A. y Pavlenko, N., (2017). Alternative jet fuels: Case study of commercial-scale deployment. *The International Council on Clean Transportation*, 13, pp.1-10.
75. Kiss, A.A. y Ignat, R.M., (2012). Innovative single step bioethanol dehydration in an extractive dividing-wall column. *Separation and Purification Technology*, 98, pp.290-97.
76. Kiss, A.A., Ignat, R.M. y Bildea, C.S., (2014). Optimal Extractive Distillation Process for Bioethanol Dehydration. In Klemes, J.J., Sabev, P. y Liew, P.Y., eds. *Proceedings of the 24th European Symposium on Computer Aided Process Engineering*. Budapest, 2014. Elsevier.
77. Kiss, A.A. y Suszwalak, D.J.-P.C., (2012). Enhanced bioethanol dehydration by extractive and azeotropic distillation in dividing-wall columns. *Separation and Purification Technology*, 86, pp.70-78.
78. Klein-Marcuschamer, D., Oleskowicz-Popiel, P., Simmons, B.A. y Blanch, H.W., (2012). The Challenge of Enzyme Cost in the Production of Lignocellulosic Biofuels. *Biotechnology and Bioengineering*, 109, pp.1083-87.
79. Kohli, K., Prajapati, R. y Sharma, B.K., (2019). Bio-Based Chemicals from Renewable Biomass for Integrated Biorefineries. *Energies*, 12, pp.233-73.
80. Kou, X. et al., (2013). Fermentation of Corn Stover Pretreated with Liquid Hot Water by *Rizhopus oryzae*. *Bioresources*, 8, pp.4899-911.
81. Kumar-Mohaja, H., (2017). Greenhouse Gas Emissions, Global Warming and Climate Change. In *Sciences, J.N.I.R.C.f.M.a.P.*, ed. 15th Chittagong Conference on Mathematical Physics. Bangladesh, 2017.
82. Lang, A. y Hazir-Farouk, A.E., (2014). The worldwide production of bio-jet fuels - The current developments regarding technologies and feedstocks, and innovative new R&D developments.
83. Lee, D.S. et al., (2021). The contribution of global aviation to anthropogenic climate forcing for 2000 to 2018. *Atmospheric Environment*, 244.
84. Liguori, R. y Faraco, V., (2016). Biological processes for advancing lignocellulosic waste biorefinery by advocating circular economy. *Bioresource Technology*, 215, pp.13-20.
85. Lin, Y. et al., (2012). Factors affecting ethanol fermentation using *Saccharomyces cerevisiae* BY4742. *Biomass and Bioenergy*, 47, pp.395-401.
86. Liu, Z.H. y Chen, H.Z., (2015). Xylose production from corn stover biomass by steam explosion combined with enzymatic digestibility. *Bioresource Technology*, 193, pp.345-56.
87. Liu, G., Zhang, J. y Bao, J., (2016). Cost evaluation of cellulase enzyme for industrial-scale cellulosic ethanol production based on rigorous Aspen Plus modeling. *Bioprocess Biosyst Eng*, 39, pp.133-40.

88. Lois-Correa, J., Flores-Vela, A., Ortega-Grimaldo, O. y Berman-Delgado, J., (2010). Experimental Evaluation of Sugar Cane Bagasse Storage in Bales System. *Journal of Applied Research and Technology*, 8, pp.365-77.
89. Loow, Y.L. et al., (2016). Typical conversion of lignocellulosic biomass into reducing sugars using dilute acid hydrolysis and alkaline pretreatment. *Cellulose*, 23, pp.1490-520.
90. López-Maldonado, L.A., Ponce-Ortega, J.M. y Segovia-Hernández, J.G., (2011). Multiobjective synthesis of heat exchanger networks minimizing the total annual cost and the environmental impact. *Applied Thermal Engineering*, 31, pp.1099-113.
91. Mafe, O.A.T., Davies, S.M., Hancock, J. y Du, C., (2015). Development of an estimation model for the evaluation of the energy requirement of dilute acid pretreatments of biomass. *Biomass Bioenergy*, 72, pp.28-38.
92. Martinez-Hernandez, E., Ramirez-Verduzco, L.F., Amezcua-Allieri, M.A. y Aburto, J., (2019). Process simulation and techno-economic analysis of bio-jet fuel and green diesel production - Minimum selling prices. *Chemical Engineering Research and Design*, 146, pp.60-70.
93. Mawhood, R. et al., (2016). Production pathways for renewable jet fuel: a review of commercialization status and future prospects. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, 10, pp.462-84.
94. Modenbach, A.A. y Nokes, S.E., (2013). Enzymatic Hydrolysis of Biomass at High-Solids Loadings – A Review. *Biosystems and Agricultural Engineering*, 56, pp.526-44.
95. Moncada, J.A. et al., (2018). Exploring the emergence of a biojet fuel supply chain in Brazil: An agent-based modeling approach. *GCB Bioenergy*, 11, pp.773-90.
96. Moreno, A.D., Tomás-Pejo, E., Ballesteros, M. y Negro, M.J., (2019). Chapter 16. Pretreatment Technologies for Lignocellulosic Biomass Deconstruction Within a Biorefinery Perspective. In A. Pandey et al., eds. *Biofuels: Alternative Feedstocks and Conversion Processes for the Production of Liquid and Gaseous Biofuels*. Elsevier. pp.379-99.
97. Mussatto, S.I., (2016). *Biomass Fractionation Technologies for a Lignocellulosic Feedstock Based Biorefinery*. Amsterdam: Elsevier.
98. Najafpour, G., Younesi, H., K., S. y Ismail, K., (2004). Ethanol fermentation in an immobilized cell reactor using *Saccharomyces cerevisiae*. *Bioresource Technology*, 92, pp.251–60.
99. Nelson, E.S. y Reddy, D.R., (2017). *Green Aviation. Reduction of Environmental Impact Through Aircraft Technology and Alternative Fuels*. London, UK: CRC Press.
100. Nguyen, N. y Demirel, Y., (2011). Using thermally coupled reactive distillation columns in biodiesel production. *Energy*, 36(8), pp.4838-47.
101. Novozymes, (2017). Novozymes Cellic® CTec3 HS - secure your plant's lowest cost. [En línea] Disponible en: https://www.novozymes.com/-/media/Project/Novozymes/Website/website/advance-your-business/05_L2_Bioenergy/Benefit-sheets/Cellic-CTec3-HS-application-sheet-NA.pdf [Acceso: 21 Octubre 2020].

102. NREL, (2012). JEDI: Jobs and Economic Development Impact Models. [En línea] Disponible en: <https://www.nrel.gov/analysis/jedi> [Acceso: 20 Abril 2020].
103. Nygren, E., Aleklett, K. y Hook, M., (2009). Aviation fuel and future oil production scenarios. *Energy Policy*, 37, pp.4003-10.
104. Palmqvist, B., Wiman, M. y Lidén, G., (2011). Effect of mixing on enzymatic hydrolysis of steam-pretreated spruce: a quantitative analysis of conversion and power consumption. *Biotechnology for Biofuels*, 4, pp.1-8.
105. Petlyuk, F.B., Platonov, V.M. y Slavinskii, D.M., (1965). Thermodynamically optimal method for separating multicomponent mixtures. *International Chemical Engineering*, 5, pp.555-61.
106. Pinheiro-Lima, M.A. y Policastro-Natalense, A.P., (2012). *Bioethanol*. Rijeka: InTech.
107. Quiroz-Ramírez, J.J. et al., (2017). Optimal Selection of Feedstock for Biobutanol Production Considering Economic and Environmental Aspects. *Sustainable Chemistry & Engineering*, 5, pp.4018-30.
108. Ramírez-Márquez, C., Contreras-Zarazúa, G., Martín, M. y Segovia-Hernández, J.G., (2019). Safety, Economic, and Environmental Optimization Applied to Three Processes for the Production of Solar-Grade Silicon. *Sustainable Chemistry & Engineering*, 7, pp.5355-66.
109. Ramírez-Márquez, C. et al., (2013). Dynamic Behavior of Alternative Separation Processes for Ethanol Dehydration by Extractive Distillation. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 52, pp.17554–61.
110. Ritchie, H., (2020). Climate change and flying: what share of global CO₂ emissions come from aviation? [En línea] Disponible en: <https://ourworldindata.org/> [Acceso: 24 Noviembre 2020].
111. Ritchie, H. y Roser, M., (2020a). Greenhouse gas emissions. [En línea] Disponible en: <https://ourworldindata.org/greenhouse-gas-emissions> [Acceso: 29 Marzo 2021].
112. Ritchie, H. y Roser, M., (2020b). CO₂ and Greenhouse Gas Emissions. [En línea] Disponible en: <https://ourworldindata.org/co2-and-other-greenhouse-gas-emissions> [Acceso: 29 Marzo 2021].
113. Romero-García, A.G. et al., (2020). Simultaneous design and controllability optimization for the reaction zone for furfural bioproduction. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 59, pp.15990–6003.
114. Rudolfsson, M., (2016). Characterization and Densification of Carbonized Lignocellulosic Biomass. Tesis doctoral. Umeå: Swedish University of Agricultural Sciences.
115. Saavedra-Lopez, J. et al., (2019). Oligomerization of ethanol-derived propene and isobutene mixtures to transportation fuels: catalyst and process considerations. *Catalysis Science & Technology*, 9, pp.1117-31.
116. SAGARPA, (2015). <https://www.gob.mx/>. [En línea] Disponible en: https://www.gob.mx/cms/uploads/attachment/file/346978/Manejo_de_residuos_Detallado.pdf [Acceso: 30 Enero 2020].

117. Salas-Aguilar, C.L., Bonilla-Petriciolet, A. y Jaime-Leal, J.E., (2018). Optimización multi-objetivo del desempeño y consumo energético de procesos de destilación intensificados para sistemas cuaternarios. *Afinidad: Revista de química teórica y aplicada*, 75(582), pp.119-30.
118. Sánchez-Ramírez, E. et al., (2017). Optimization of Intensified Separation Processes Using Differential Evolution with Tabu List. In P.G. Rangaiah y S. Sharma, eds. *Differential Evolution in Chemical Engineering. Developments and Applications*. World Scientific. pp.260-88.
119. Sánchez-Ramírez, E., Quiroz-Ramírez, J.J. y Segovia-Hernández, J.G., (2019). Synthesis, Design and Optimization of Schemes to Produce 2,3-Butanediol Considering Economic, Environmental and Safety issues. In Kiss, A.A., E., Z., Lakerveld, R. y Öskan, L., eds. *Proceedings of the 29th European Symposium on Computer Aided Process Engineering*. Eindhoven, 2019. Elsevier.
120. Sánchez-Ramírez, E. et al., (2016). Economic and environmental optimization of the biobutanol purification process. *Clean Technologies and Environmental Policy*, 18, pp.395–411.
121. Sankpal, S. y Naikwade, P., (2013). Important Bio-fuel Crops: Advantages and Disadvantages. *International Journal of Scientific and Engineering Research*, 4, pp.1-5.
122. Santibañez-Aguilar, J.E. et al., (2014). Optimal planning and site selection for distributed multiproduct biorefineries involving economic, environmental and social objectives. *Journal of Cleaner Production*, 65, pp.270-94.
123. Santos, C.I. et al., (2018). Integrated 1st and 2nd generation sugarcane bio-refinery for jet fuel production in Brazil: Techno-economic and greenhouse gas emissions assessment. *Renewable Energy*, 129, pp.733-47.
124. Santucci, B.S. et al., (2015). Autohydrolysis of Hemicelluloses from Sugarcane Bagasse During Hydrothermal Pretreatment: a Kinetic Assessment. *BioEnergy Research*, 8, pp.1778-87.
125. Sariatti, F., (2017). Linear Economy versus Circular Economy: a Comparative and Analyzer Study for Optimization of Economy for Sustainability. *Visegrad Journal on Bioeconomy and Sustainable Development*, 6, pp.31-34.
126. SCT, (2012). Plan de acción de México para reducir las emisiones de gases de efecto invernadero resultado de la aviación civil internacional. [En línea] Disponible en: <http://www.sct.gob.mx/fileadmin/DireccionesGrales/DGAC/medio-ambiente/pa-2012-2015.pdf> [Acceso: 07 Abril 2020].
127. Segovia-Hernández, J.C. y Bonilla-Petriciolet, A., (2016). *Process Intensification in Chemical Engineering. Design Optimization and Control*. Switzerland: Springer.
128. Segovia-Hernández, J.G. y Gómez-Castro, F.I., (2017). *Stochastic Process Optimization using Aspen Plus*. Boca Raton: Taylor & Francis, CRC Press.

129. Segovia-Hernández, J.G. et al., (2014). Process control analysis for intensified bioethanol separation systems. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 75, pp.119-25.
130. SENER, (2015). *Prospectivas de Energías Renovables 2015-2029*. [En línea] Ciudad de México Disponible en: https://www.gob.mx/cms/uploads/attachment/file/44324/Prospectiva_Energ_as_Renovables_2015_-_2029_VF_22.12.15.pdf [Acceso: 07 Abril 2020].
131. SENER, (2017). *Mapa de Ruta Tecnológica Bioturbosina*. [En línea] Disponible en: https://www.gob.mx/cms/uploads/attachment/file/324219/MRT_Bioturbosina_Final.pdf [Acceso: 07 Abril 2020].
132. SENER, (2017). *Mapas de Ruta Tecnológica de Energías Renovables*. [En línea] Disponible en: https://www.gob.mx/cms/uploads/attachment/file/324219/MRT_Bioturbosina_Final.pdf [Acceso: 11 Febrero 2020].
133. SENER, (2019). *Balance Nacional de Energía*. [En línea] Ciudad de México Disponible en: https://www.gob.mx/cms/uploads/attachment/file/528054/Balance_Nacional_de_Energ_a_2018.pdf [Acceso: 10 Febrero 2020].
134. SENER-IMP, (2016). *Reporte de Inteligencia Tecnológica. Bioturbosina*. [En línea] Disponible en: https://www.gob.mx/cms/uploads/attachment/file/324018/Inteligencia_Tecnologica_Bioturbosina_Final.pdf [Acceso: 11 Febrero 2020].
135. Sengupta, D. y Pike, R.W., (2013). *Chemicals from Biomass. Integrating Bioprocesses into Chemical Production Complexes for Sustainable Development*. Boca Raton: CRC Press.
136. Shafaghat, H., Najafpour, G.D., Rezaei, P.S. y Sharifzadeh-Baei, M., (2011). Ethanol production with natural carbon sources in batch and continuous fermentation using free and immobilized *Saccharomyces cerevisiae*. *Journal of Scientific and Industrial Research*, 70, pp.162-69.
137. Shaik, A.M., Rao-Kesava, V.V.S. y Srinivasa-Rao, C., (2015). Development of modular manufacturing systems. A review. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 76, pp.789-802.
138. Shinnars, K.J., Binversie, B.N., Muck, R.E. y Weimer, P.J., (2007). Comparison of wet and dry corn stover harvest and storage. *Biomass and Bioenergy*, 31, pp.211–21.
139. Shrivastav, S. y Hussain, I., (2013). Design of Bagasse Dryer to Recover Energy of Water Tube Boiler in a Sugar Factory. *International Journal of Science and Research*, 2, pp.356-58.
140. SIAP, (2020). *Anuario Estadístico de la Producción Agrícola*. [En línea] Disponible en: <https://nube.siap.gob.mx/cierreagricola/> [Acceso: 30 Enero 2020].
141. SIE, (2020). *Petróleos Mexicanos/Estructura de precios*. [En línea] Disponible en: <http://sie.energia.gob.mx/bdiController.do?action=cuadro&cvecua=PMXE2C17> [Acceso: 03 Noviembre 2020].

142. Silva, W.C. et al., (2017). Environmental assessment of a standard distillery using aspen plus®: Simulation and renewability analysis. *Journal of Cleaner Production*, 162, pp.1442-54.
143. Solinas, S. et al., (2019). A land-based approach for the environmental assessment of Mediterranean annual and perennial energy crops. *European Journal of Agronomy*, 103, pp.63-72.
144. Souza-Aguiar, R. et al., (2013). Kinetics of enzyme-catalyzed hydrolysis of steam exploded sugarcane bagasse. *Bioresource Technology*, 147, pp.416-23.
145. Srinivas, M. y Rangaiah, G.P., (2007). Differential Evolution with Tabu List for Global Optimization and Its Application to Phase Equilibrium and Parameter Estimation Problems. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 46, pp.3410-21.
146. Stankiewicz, A., Van Gerven, T. y Stefanidis, G., (2019). *The Fundamentals of Process Intensification*. Weinheim: Wiley-VCH.
147. Statista, (2020). Average monthly industrial water and sewer rates in the U.S. from 2001 to 2013 (in 1,000 U.S. dollars)*. [En línea] Disponible en: <https://www.statista.com/statistics/754676/average-us-industrial-water-and-sewage-costs/> [Acceso: 22 Marzo 2021].
148. Sun, F.F. et al., (2015). Accessory enzymes influence cellulase hydrolysis of the model substrate and the realistic lignocellulosic biomass. *Enzyme and Microbial Technology*, 79-80, pp.42-48.
149. Takkellapati, S., Li, T. y Gonzalez, M.A., (2018). An overview of biorefinery-derived platform chemicals from a cellulose and hemicellulose biorefinery. *Clean Technologies and Environmental Policy*, 20(7), pp.1615-30.
150. Tayyab, M. et al., (2017). Bioethanol production from lignocellulosic biomass by environment-friendly pretreatment methods: A review. *Applied Ecology and Environmental Research*, 16, pp.225-49.
151. Tian, Y., Demirel, S.E., Faruque-Hasan, M.M. y Pistikopoulos, E.N., (2018). An Overview of Process Systems Engineering Approaches for Process Intensification: State of the Art. *Chemical Engineering and Processing*, 133, pp.160-210.
152. Tian, T. y Lee, T.S., (2017). Advanced Biodiesel and Biojet Fuels from Lignocellulosic Biomass. In L. S., ed. *Handbook of Hydrocarbon and Lipid Microbiology*. Cham: Springer. pp.1-25.
153. Towler, G. y Sinnott, R., (2012). *Chemical Engineering Design. Principles, Practices and Economics of Plant and Process Design*. Elsevier.
154. Turton, R. et al., (2012). *Analysis, Synthesis, and Design of Chemical Processes*. Cuarta ed. Ann Arbor: Prentice Hall.
155. Ulrich, G.D. y Vasudevan, P.T., (2006). How to Estimate Utility Costs. *Chemical Engineering*, pp.66-69.

156. Vázquez-Castillo, J.A., Contreras-Zarazúa, G., Segovia-Hernández, J.G. y Kiss, A.A., (2019). Optimally designed reactive distillation processes for eco-efficient production of ethyl levulinate. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 94, pp.2131-40.
157. Wang, Y. et al., (2019). Design optimization and operating pressure effects in the separation of acetonitrile/methanol/water mixture by ternary extractive distillation. *Journal of Cleaner Production*, 218, pp.212-24.
158. Wang, L., Littlewood, J. y Murphy, R.J., (2014). An economic and environmental evaluation for bamboo-derived bioethanol. *RSC Advances*, 4, pp.29604-11.
159. Wang, W.C. y Tao, L., (2016a). Bio-jet fuel conversion technologies. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 53, pp.8011-822.
160. Wang, W.C. et al., (2016b). *Review of Biojet Fuel Conversion Technologies*. Denver: National Renewable Energy Laboratory National Renewable Energy Laboratory.
161. Wang, H., Yang, B., Zhang, Q. y Zhu, W., (2020). Catalytic routes for the conversion of lignocellulosic biomass to aviation fuel range hydrocarbons. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 120, pp.1-18.
162. Wei, H. et al., (2019). Renewable bio-jet fuel production for aviation: A review. *Fuel*, 254, pp.1-16.
163. Wyman, C.E., (2017). Ethanol production from lignocellulosic biomass: overview. In C.E. Wyman, ed. *Handbook on Bioethanol: Production and Utilization*. New York: CRC Press.
164. Yousuf, A., Pirozzi, D. y Sannino, F., (2020). Fundamentals of lignocellulosic biomass. In A. Yousuf, D. Pirozzi y F. Sannino, eds. *Lignocellulosic Biomass to Liquid Biofuels*. Elsevier Inc. pp.1-15.
165. Yue, D., Slivinsky, M., Sumpter, J. y You, F., (2014). Sustainable Design and Operation of Cellulosic Bioelectricity Supply Chain Networks with Life Cycle Economic, Environmental, and Social Optimization. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 53, pp.4008-29.
166. Yue, D., You, F. y Snyder, S.W., (2014). Biomass-to-bioenergy and biofuel supply chain optimization: Overview, key issues and challenges. *Computers and Chemical Engineering*, 66, pp.36-56.
167. Zentou, H. et al., (2019). Overview of Alternative Ethanol Removal Techniques for Enhancing Bioethanol Recovery from Fermentation Broth. *Processes*, 7, p.458.
168. Zhang, C., (2020). Lignocellulosic Ethanol: Technology and Economics. In Y. Yun, ed. *Alcohol Fuels. Current Technologies and Future Prospect*. IntechOpen.
169. Zhang, C., Hui, X., Lin, Y. y Sung, C.J., (2016). Recent development in studies of alternative jet fuel combustion: Progress, challenges, and opportunities. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 54, pp.120-38.

170. Zhu, Y., Lee, Y.Y. y Elander, R., (2005). Optimization of Dilute-Acid Pretreatment of Corn Stover Using a High-Solids Percolation Reactor. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 124, pp.1045-54.

APÉNDICE A. Ajuste de datos experimentales

La Tabla A.1 muestra los coeficientes polinomiales de ajuste para los modelos de fracción de recuperación de glucano y xilano en el sólido a la salida del pretratamiento [Ecuación (A.1)].

$$X_{recup} = aA + bB + cC + dA^2 + eB^2 + fC^2 + gAB + hAC + iBC + jABC + kC^2A + lA^3 \quad (A.1)$$

Tabla A.1. Coeficientes polinomiales de ajuste para modelado de pretratamiento

Término	Explosión de vapor				Ácido diluido			
	Bagazo de caña		Rastrojo de maíz		Bagazo de caña		Rastrojo de maíz	
	Glucano	Xilano	Glucano	Xilano	Glucano	Xilano	Glucano	Xilano
A	5.653E-03	3.434E-02	1.295E-02	2.109E-02	1.246E-02	3.040E-02	4.687E-03	-7.490E-03
B	2.943E-02	-2.198E-02	2.590E-03	-6.500E-03	-4.250E-02	-4.315E-03	1.097E-01	5.687E-01
C					-3.180E-01	-1.430E+00	2.000E-02	-2.900E+00
A ²		-1.670E-04	-4.231E-05	-9.310E-05	-4.010E-05	-2.760E-04		
B ²		1.790E-04	6.700E-06	1.077E-04				-3.769E-02
C ²					3.000E-03	3.100E-01		-3.260E-01
AB	-1.720E-04	-2.000E-06	-2.550E-05	-3.260E-05	2.480E-04		-5.490E-04	-1.200E-04
AC					1.810E-03	7.100E-03	3.200E-04	1.216E-02
BC					8.570E-02			3.826E-02
ABC					-5.130E-04			
C ² A						-1.600E-03		
A ³						6.300E-07		
Resumen del modelo								
S	0.034832	0.063980	0.758180	3.940070	0.008469	0.012374	0.005136	0.023850
R ²	99.88%	98.76%	100.00%	99.79%	100.00%	99.21%	99.67%	99.17%
R ² (ajust.)	99.87%	98.61%	99.99%	99.69%	99.99%	98.31%	99.54%	98.34%
R ² (pred.)	99.86%	98.34%	99.99%	99.54%	99.97%	96.04%	99.44%	96.65%

Donde:

A = temperatura en el interior del reactor (°C)

B = tiempo de residencia (min)

C = porcentaje de ácido sulfúrico

X_{recup} = fracción recuperada de glucano o xilano en el sólido pretratado

La Tabla A.2 proporciona el rango de validez para las variables de los modelos.

Tabla A.2. Intervalo de validez de los modelos de pretratamiento

Pretratamiento	Biomasa	Variable	Rango	Fuente
Explosión de vapor	Bagazo de caña	A	160 - 190	124
		B	4-60	
	Rastrojo de maíz	A	150-180	86
		B	5-25	
Ácido diluido	Bagazo de caña	A	170-190	15
		B	5-15	
		C	0.45-0.85	
	Rastrojo de maíz	A	190-210	16
		B	5-10	
		C	0.01-0.5	

La Tabla A.3 muestra los coeficientes polinomiales de ajuste para los modelos de conversión de glucano a glucosa en la hidrólisis enzimática [Ecuación (A.2)].

$$X_{conv}^{glucano} = aA + bB + cA^2 + dB^2 + eAB + fA^3 + gB^3 + hA^2B + iAB^2 \quad (A.2)$$

Tabla A.3. Coeficientes polinomiales de ajuste para modelado de hidrólisis enzimática

	Explosión de vapor		Ácido diluido	
	Bagazo de caña	Rastrojo de maíz	Bagazo de caña	Rastrojo de maíz
Constante		1.250E+00		
A	1.506E+00	2.788E-01	4.470E-01	1.377E+01
B	1.226E+00	1.650E+00	1.987E+00	2.609E+00
A ²	5.300E-03		8.780E-02	-1.065E+00
B ²	-1.379E-02	-3.907E-02	-2.839E-02	-3.825E-02
AB	9.900E-03	5.084E-02	-1.250E-02	-6.450E-02
A ³				3.080E-02
B ³	7.700E-05	2.900E-04	1.530E-04	1.840E-04
A ² B				8.000E-04
AB ²	-1.960E-04	-3.200E-04		3.180E-04
	Resumen del modelo			
S	2.18603	2.0611	4.17716	0.0269455
R ²	99.92%	99.34%	99.67%	99.95%
R ² (ajust.)	99.80%	99.22%	99.34%	99.91%
R ² (pred.)	99.50%	98.57%	98.89%	99.82.00%

Donde:

A = concentración de enzima (FPU/g glucano)

B = tiempo de residencia (h)

$X_{G,H}$ = fracción de conversión de glucano a glucosa

La Tabla A.4 proporciona el rango de validez para las variables de los modelos.

Tabla A.4. Intervalo de validez de los modelos de hidrólisis enzimática

Pretratamiento	Biomasa	Variable	Rango	Fuente
Explosión de vapor	Bagazo de caña	A	8-15	144
		B	4-96	
	Rastrojo de maíz	A	10-30	80
		B	2-72	
Ácido diluido	Bagazo de caña	A	8-15	144
		B	4-96	
	Rastrojo de maíz	A	5-15	170
		B	2-96	

La Tabla A.5 muestra los coeficientes polinomiales de ajuste para los modelos de conversión de glucosa a etanol durante la fermentación [Ecuación (A.3)].

$$X_{conv}^{glucosa} = aA + bB + cA^2 + dB^2 + eAB + fA^3 + gB^3 + hAB^2$$

(A.3)

Tabla A.5. Coeficientes polinomiales de ajuste para modelado de fermentación

Término	Coeficiente
A	9.68E-01
B	-4.43
A ²	-1.15E-03
B ²	4.066E-01
AB	6.61E-02
A ³	1.6E-05
B ³	9.07E-03
AB ²	1.032E-03
Resumen del modelo	
S	3.00562
R ²	99.59%
R ² (ajust.)	99.34%
R ² (pred.)	98.82%

Donde:

A = concentración de glucosa en la alimentación al reactor (g/L)

B = tiempo de residencia (h)

$X_{conv}^{glucosa}$ = fracción de conversión de glucosa a etanol

La Tabla A.6 proporciona el rango de validez para las variables en el modelo.

Tabla A.6. Intervalo de validez del modelo de fermentación

Variable	Rango	Fuente
A	50-100	135
B	1-24	

Finalmente, la Tabla A.7 muestra los coeficientes polinomiales de ajuste para los modelos de agitación mecánica en la hidrólisis enzimática [Ecuación (A.4)].

$$E_{agit} = aA + bB + cC + dA^2 + eAC + fA^2C$$

(A.4)

Tabla A.7. Coeficientes polinomiales de ajuste para modelado de la energía de agitación

Término	Tiempo (h)				
	0 – 4	4 – 8	8 – 24	24 – 48	48 – 96
A	8.850E-03	4.790E-02	1.101E-01	2.530E-01	3.440E-01
B	-7.260E-02	-3.115E-01	-7.630E-01	-1.583E+00	-2.451E+00
C	3.400E-02	4.600E-01	6.340E-01	7.550E-01	7.980E-01
A ²	-1.400E-05	-4.800E-05	-1.020E-04	-2.120E-04	-2.190E-04
AC	4.940E-03	-1.000E-03	-3.320E-03	-6.070E-03	-6.130E-03
A ² C	3.100E-05	3.300E-05	3.100E-05	3.100E-05	2.800E-05
Resumen del modelo					
S	0.851842	1.76038	5.59583	10.5486	20.3123
R ²	99.82%	99.82%	99.66%	99.64%	99.55%
R ² (ajust.)	99.71%	99.71%	99.45%	99.42%	99.28%
R ² (pred.)	99.44%	99.27%	98.49%	98.45%	98.48%

Donde:

A = velocidad angular del agitador (rpm)

B = concentración de la enzima (FPU/g glucano)

C = tiempo de residencia (h)

E_{agit} = energía suministrada para agitación (kJ/L)

La Tabla A.8 proporciona el rango de validez para las variables en el modelo.

Tabla A.8. Intervalo de validez del modelo de energía de agitación

Variable	Rango	Fuente
A	75-500	104
B	10-20	
C	0-96	

APÉNDICE B. Cálculo de consumo energético en pretratamiento por explosión de vapor

Chen (2015) proporciona un algoritmo para el cálculo del consumo de vapor en este pretratamiento. Los balances de energía se describen a continuación.

- Energía para calentar la biomasa

$$Q_1 = m_1 c_1 (T_1 - T_0) = m_{total} (1 - \omega) c_1 (T_1 - T_0) \quad (B.1)$$

- Energía para calentar el agua en la biomasa

$$Q_2 = m_2 c_2 (T_1 - T_0) = m_{total} \omega c_2 (T_1 - T_0) \quad (B.2)$$

- Energía de presión de mantenimiento

$$Q_3 = c_2 m_3 (T - T_1) + m_3 r \quad (B.3)$$

$$m_3 = \frac{PVM_w}{1000RT_1} \quad (B.4)$$

- Radiación del tanque

$$Q_4 = \frac{\varepsilon c_0 \left(\frac{T_1}{100}\right)^4 A t}{1000} \quad (B.5)$$

- Energía para calentar el tanque

$$Q_5 = m_4 c_3 (T_1 - T_0) \quad (B.6)$$

- Energía total

$$Q_{total} = Q_1 + Q_2 + Q_3 + Q_4 + Q_5 \quad (B.7)$$

- Consumo de vapor por unidad de biomasa seca

$$m_{vap} = \frac{Q_{total}}{m_{total}(1 - \omega)} \quad (B.8)$$

Donde:

- A = área superficial del tanque (m²)
- c₀ = coeficiente de radiación de cuerpo negro (W/m²K⁴)
- c₁ = capacidad calorífica de la biomasa (kJ/kgK)
- c₂ = capacidad calorífica del agua (kJ/kgK)
- c₃ = capacidad calorífica del material del tanque (kJ/kgK)

m_1	= masa de biomasa seca (kg)
m_2	= masa de agua en material húmedo (kg)
m_3	= consumo de vapor para mantenimiento de presión (kg)
m_4	= masa del tanque (kg)
m_{total}	= masa de biomasa húmeda (kg)
M_w	= masa molar del agua (kg/kmol)
P	= presión de mantenimiento (Pa)
r	= calor latente del vapor a la temperatura de saturación (kJ/kg)
t	= tiempo de residencia (s)
T_0	= temperatura inicial de biomasa (K)
T_1	= temperatura final de biomasa (K)
T	= temperatura del vapor saturado (K)
V	= volumen del tanque (m ³)
ϵ	= emisividad del tanque
ω	= humedad de la biomasa

Se utilizaron los siguientes datos de la literatura:

Tabla B.1. Datos para cálculo de consumo energético en explosión de vapor

	Valor	Referencia
Capacidad calorífica (bagazo de caña)	0.46 kJ/kgK	139
Capacidad calorífica (rastrojo de maíz)	1.03 kJ/kgK	91
Capacidad calorífica (agua)	4.2 kJ/kgK	91
Capacidad calorífica (acero inoxidable)	0.46 kJ/kgK	26
Humedad (bagazo de caña)	50%	88
Humedad (rastrojo de maíz)	20%	138
Coefficiente de radiación de cuerpo negro	5.67 W/m ² K ⁴	26
Emisividad del acero inoxidable	0.60	26

APÉNDICE C. Cálculo del costo capital

Para calcular los costos capitales, se utilizó el método propuesto por Guthrie (1969) y detallado por Turton et al. (2012).

El costo base se estimó con la Ecuación C.1:

$$\log_{10} C_p^o = K_1 + K_2 \log_{10} A + K_3 [\log_{10} A]^2 \quad (\text{C.1})$$

donde:

- C_p^o : costo base del equipo
- K : parámetro para estimar costo base, proporcionado por Turton et al. (2012)
- A : dimensión característica del equipo (área, volumen, diámetro)

El factor de corrección por presión para recipientes (reactores y columnas) se estimó con la Ecuación C.2:

$$F_p = \frac{\frac{(P + 1)D}{2[850 - 0.6(P + 1)]} + 0.00315}{0.0063} \quad (\text{C.2})$$

El factor de corrección por presión para intercambiadores de calor y bombas se estimó con la Ecuación C.3:

$$\log_{10} F_p = C_1 + C_2 \log_{10} P + C_3 [\log_{10} P]^2 \quad (\text{C.3})$$

donde:

- F_p : factor de corrección por presión
- C : parámetro para estimar factor de corrección por presión, proporcionado por Turton et al. (2012)
- P : presión de operación, en barg
- D : diámetro del equipo, en m

Para el diseño de los equipos, se consideró acero inoxidable como material de construcción. Para éste, el factor de corrección por material se especifica en la Tabla C.1:

Tabla C.1. Factor de corrección por material (Turton et al., 2012)

Equipo	F_m
Reactores	4
Columnas	3.1
Intercambiadores de calor	1.8
Bombas	2.3

El factor de corrección por año se calculó con el índice de costos de planta (CEPCI), tomando como base el año 2001, mediante la Ecuación D.4:

$$UF = \frac{CEPCI_{2019}}{CEPCI_{2001}} \quad (C.4)$$

donde:

$$CEPCI_{2019} = 607.5 \text{ (Chemical Engineering, 2020)}$$

$$CEPCI_{2001} = 394 \text{ (Turton et al., 2012)}$$

El costo de módulo desnudo se estimó con la Ecuación C.5:

$$C_{BM} = C_p^0 (B_1 + B_2 F_m F_p) \quad (C.5)$$

donde:

B_1, B_2 : parámetro para estimar factor de módulo desnudo (Turton et al., 2012)

El costo total del módulo se estimó como aplicando un factor de contingencia de 1.18 (Turton et al., 2012) según la Ecuación C.6:

$$C_{TM_i} = 1.18 C_{BM_i} \quad (C.6)$$

donde:

$C_{TM,i}$: costo total del módulo i