



**UNIVERSIDAD MICHOACANA DE
SAN NICOLÁS DE HIDALGO**



**DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO
FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA**

**DISEÑO CONCEPTUAL Y SIMULACIÓN DE UNA
BIORREFINERÍA
BASADA EN AGAVE TEQUILANA WEBER**

**TESIS presentada por:
BLANCA ANGÉLICA GARCÍA GARCÍA**

Dirigida por: Dr. AGUSTÍN JAIME CASTRO MONTOYA

**A la División de Estudios de Posgrado de la
Facultad de Ingeniería Química como
Requisito parcial para obtener el
grado de:**

**MAESTRO EN CIENCIAS
EN INGENIERÍA QUÍMICA**

Morelia, Mich.

Febrero 2016

RESUMEN

DISEÑO CONCEPTUAL Y SIMULACIÓN DE UNA BIORREFINERÍA

BASADA EN AGAVE TEQUILANA WEBER

Por

Blanca Angélica García García

Febrero 2016

Maestro en Ciencias en Ingeniería Química

Dirigida por: Dr. Agustín Jaime Castro Montoya, Dr. Carlos Ariel Cardona Alzate

Las constantes variaciones en el precio del petróleo así como los altos niveles de CO₂ que contribuyen a la crisis ambiental han impulsado la búsqueda de nuevas fuentes que permitan diversificar la matriz energética en México. Es por ello que en la presente tesis se realiza a nivel exploratorio el diseño y estudio tecno-económico, de una biorrefinería para producir bioetanol y los siguientes co-productos: xilitol, furfural y sorbitol acoplados a un sistema de cogeneración de electricidad. De esta manera, se evalúa si la producción de bioetanol en conjunto con la generación de otros productos es sustentable económicamente. Para tal fin se empleó como materia prima, por su alta disponibilidad y bajo costo, el residuo de agave proveniente de la industria tequilera.

Del análisis realizado se observó que el aprovechamiento integral del bagazo de agave bajo un contexto de biorrefinería otorga mayores beneficios tanto económicos como ambientales en comparación con la producción de bioenergía directa. Asimismo, fue posible determinar que a medida que se diversifica la cartera de productos el valor presente neto aumenta, de tal manera que la integración de procesos permitió obtener mejores beneficios económicos y hacer el aprovechamiento de las corrientes de desecho para lograr un menor impacto ambiental.

Palabras Clave: Diseño, Simulación, Biorrefinería, Agave, Tecno-económico.

ABSTRACT

CONCEPTUAL DESIGN AND SIMULATION OF A BIOREFINERY

BASED ON AGAVE TEQUILANA WEBER

By

Blanca Angélica García García

February 2016

Master of Science in Chemical Engineering

Directed by: Phd. Agustín Jaime Castro Montoya, Phd. Carlos Ariel Cardona Alzate

Constant changes in oil prices as well as high levels of CO₂ that contribute to the environmental crisis have prompted the search for new sources to diversify energy sources in Mexico. That is why in this thesis is performed an exploratory level design and techno-economic study of a biorefinery to produce bioethanol and the following co-products: xylitol, sorbitol and furfural coupled to a cogeneration system for electricity. Thus, it is judged whether bioethanol production in conjunction with the generation of other products is economically sustainable. For this purpose, it was used as raw material for its high availability and low cost, the residue from the agave tequila industry.

The analysis shows that the integral use of agave bagasse in a biorefinery context provides greater both economic and environmental benefits compared to the direct production of bioenergy. It was also possible to determine that as the product portfolio is diversified the net present value increases, so that the integration of processes allowed better economic benefits and to make use of the waste streams lets to achieve a lower environmental impact.

Key Words: Design, Simulation, Biorefinery, Agave, Techno-economic.

DEDICATORIA

A Dios por forjar día a día mi camino,
acompañarme y levantarme en mi continuo
tropiezo.

A mis padres por su amor incondicional,
apoyo, entrega y sacrificios.

A mi hermano por su ejemplo de
superación.

A Salvador Muñíz Ortiz por llegar a mi
vida, brindarme su apoyo y enseñarme lo
que es amar.

A los que físicamente no están por su guía,
ejemplo y cuidado.

CONTENIDO

RESUMEN.....	i
ABSTRACT	ii
DEDICATORIA	iii
ÍNDICE DE TABLAS.....	vi
ÍNDICE DE FIGURAS.....	vii
AGRADECIMIENTOS	viii
GLOSARIO	ix
Capítulo 1. INTRODUCCIÓN.....	10
1.1 GENERALIDADES.....	11
1.2 ANTECEDENTES	16
1.3 ESTRATEGIA DE DISEÑO DE BIORREFINERÍAS	22
1.3.1 Jerarquía	23
1.3.2 Secuenciación	24
1.3.3 Integración	25
1.4 JUSTIFICACIÓN	26
1.5 ALCANCE	27
1.6 HIPÓTESIS	27
1.7 OBJETIVOS	28
Capítulo 2. MARCO TEÓRICO.....	30
2.1. CLASIFICACIÓN DE LAS BIORREFINERÍAS	31
2.1.1 Biorrefinería Verde.....	32
2.1.2 Biorrefinería de Cultivo Completo	33
2.1.3 Biorrefinería Lignocelulósica	34
2.1.4 Biorrefinerías de Dos Plataformas	35
2.1.5 Biorrefinerías Termoquímicas	36
2.2 AGAVE TEQUILANA WEBER	39
2.3 CARTERA DE PRODUCTOS.....	40
2.3.1 Etanol.....	41
2.3.2 Furanos	44
2.3.3 Furfural	44
2.3.4 Hidroximetilfurfural	44
2.3.5 Ácido Furan 2-5 Dicarboxílico Y Diformilfurano	46
2.3.6 Glicerol	46
2.3.7 Epiclorhidrina	48
2.3.8 Biohidrocarburos	48
2.3.9 Isopreno	49
2.3.10 Ácidos Orgánicos.....	49
2.3.11 Xilitol.....	51
2.3.12 Sorbitol	52
2.3.13 Combustibles Sólidos	52
Capítulo 3. METODOLOGÍA	54
3.1 MATERIA PRIMA	56
3.2 METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	56
3.2.1 Determinación de Humedad	56
3.2.2 Determinación de Extractivos.....	56
3.2.3 Determinación de Cenizas	58

3.2.4	Determinación de Lignina	59
3.2.5	Determinación de Holocelulosa.....	59
3.2.6	Determinación de la Celulosa y Hemicelulosa	60
3.3	PROCEDIMIENTO DE SIMULACIÓN	61
3.4	ANÁLISIS ECONÓMICO	63
3.5	EVALUACIÓN AMBIENTAL	64
3.6	DESCRIPCIÓN DE ESCENARIOS	65
3.7	DESCRIPCIÓN DEL PROCESO.....	70
3.7.1	Pretratamiento.....	70
3.7.2	Producción de Etanol	71
3.7.3	Producción de Xilitol	71
3.7.4	Producción de Sorbitol	72
3.7.5	Producción de Furfural	73
3.7.6	Sistema de Cogeneración.....	73
Capítulo 4.	RESULTADOS.....	74
4.1	RESULTADOS EXPERIMENTALES.....	74
4.2	RESULTADOS DE LA SIMULACIÓN.....	75
4.2.1	Balances de Materia y Energía	76
4.2.2	Evaluación Económica	78
4.2.3	Evaluación Ambiental	87
Capítulo 5.	CONCLUSIONES	88
Referencias.....		89

ÍNDICE DE TABLAS

CAPÍTULO 1. Introducción

TABLA 1.1 Clasificación de los compuestos frente a los criterios.....	22
---	----

CAPÍTULO 2. Marco Teórico

TABLA 2.1 Tipos de Biorrefinerías.....	37
TABLA 2.2 Clasificación De Materias Primas	38
TABLA 2.3 Métodos De Pretratamiento De La Biomasa Lignocelulósica Para La Producción De Bioetanol	42

CAPÍTULO 3. Metodología

TABLA 3.1 Materiales y Reactivos para la determinación de Extractivos	57
TABLA 3.2 Materiales para la Determinación de Cenizas	58
TABLA 3.3 Materiales para la Determinación de Lignina	59
TABLA 3.4 Materiales para la Determinación de Lignina	60
TABLA 3.5 Materiales para la Determinación de Celulosa y Hemicelulosa.....	60
TABLA 3.6 Condiciones de operación de la producción de etanol y xilitol.....	62
TABLA 3.7 Precios/Costos De Materia Prima, Servicios Y Productos Utilizados En La Evaluación Económica.....	64
TABLA 3.8 Materiales para la Determinación de Celulosa y Hemicelulosa.....	65

CAPÍTULO 4. Resultados

Tabla 4.1 Caracterización del bagazo de agave y comparativo con la literatura.....	74
Tabla 4.2 Requerimientos de materia prima por escenario	76
Tabla 4.3 Productividad y rendimiento de los escenarios	77
Tabla 4.4 Requerimientos Energéticos de Calentamiento.....	78
Tabla 4.5 Requerimientos Energéticos de Enfriamiento	78
Tabla 4.6 Distribución de costos de los esquemas de biorrefinería (Scn. 3 y 4)	80
Tabla 4.7 Costo de Producción para cada uno de los escenarios	82
Tabla 4. 8 Medidas de rentabilidad sin considerar el valor del dinero en el tiempo	86

ÍNDICE DE FIGURAS

CAPÍTULO 1 INTRODUCCIÓN

FIGURA 1.1 Balance Nacional De Energía: Consumo Nacional Por Fuente En Petajoules.....	11
FIGURA 1.2 Consumo Nacional Final De Energía Por Rubro 2012.....	12
FIGURA 1.3 Primer Eslabón De La Cadena De Producción De Tequila En La DOT	15
FIGURA 1.4 Esquema De La Producción De Tequila.....	15
FIGURA 1.5 Reglas De Las Biorrefinerías Verdes	23
FIGURA 1.6 Descomposición Jerárquica De Materias Primas Y Productos, Y La Relación Directa Entre Líneas De Procesamiento	24
FIGURA 1.7 Niveles De Integración En Una Biorrefinería	25

CAPÍTULO 2 MARCO TEÓRICO

Figura 2.1 Tipos De Biorrefinerías De Acuerdo A La NREL.....	31
Figura 2.2 Biorrefinería Verde	33
Figura 2.3 Biorrefinería De Cultivo Completo	34
Figura 2.4 Biorrefinería De Materia Lignocelulósica	35
Figura 2.5 Biorrefinería De Dos Plataformas.....	36
Figura 2.6 Composición De La Biomasa	38

CAPÍTULO 3 METODOLOGÍA

Figura 3.1 Metodología Empleada.....	54
Figura 3.2 Etapas De Modelamiento Y Simulación.....	55
Figura 3.3 (Escenario 1) Sistema De Cogeneración	66
Figura 3.4 (Escenario 2) Producción De Etanol Y Cogeneración.....	67
Figura 3.5 (Escenario 3) Biorrefinería Esquema 1.....	68
Figura 3.6 (Escenario 4) Biorrefinería Esquema 2.....	69

CAPÍTULO 4 RESULTADOS

Figura 4.1 Productos Candidatos Para La Cartera De Producción.....	75
Figura 4.2 Rutas De Transformación Consideradas Para El Agave Tequilana.....	76
Figura 4.3 Distribución De Costos De La Producción De Bioenergía Directa (Escenario 1)...	79
Figura 4.4 Distribución De Costos De La Producción De Etanol Y Electricidad (Escenario 2)	79
Figura 4.5 Influencia Del Costo De Transporte En El Costo Del Bagazo	80
Figura 4.6 Tendencia En El Costo Global De Las Materias Primas En Función Del Transporte.....	81
Figura 4.7 Influencia Del Costo De Transporte En El Costo Final Del Bagazo De Agave.....	81
Figura 4.8 Costo De Producción Del Etanol De Cada Uno De Los Escenarios Frente Al Precio Actual	84
Figura 4.9 Capital Total De Inversión De Los Procesos Evaluados (Millones De USD).....	84
Figura 4.10 Valor Presente Neto VPN De Los Escenarios Evaluados	85
Figura 4.11 Potencial De Impacto Ambiental Total Para La Producción De Bioenergía Directa, Indirecta Y Esquemas De Biorrefinería	87

AGRADECIMIENTOS

A Dios por forjar día a día mi camino, acompañarme y levantarme en mi continuo tropiezo. Gracias por permitirme nuevamente cumplir otra meta, que engloba muchos sueños cristalizados. Te agradezco por la maravillosa familia que me has dado, las personas que has puesto en mi camino en el momento indicado y los obstáculos a los cuales me has enfrentado, pues todo ello me ha hecho ser quién soy en este momento.

A mi papá Armando García Martínez, por seguir creyendo en mí y hacerme creer en mí, alentarme en los momentos difíciles, ser mi ejemplo de estudio y dedicación y por su indudable amor.

A mi mami Yolanda García López, por su entrega, su inmenso amor, por impulsarme a realizar mis sueños aun cuando el miedo y la preocupación la consumen, por ser el pilar de mi vida y mi guía, por sus sabios consejos que intentan hacer de mí una mejor persona, por protegerme ante todo y todos y luchar a mi lado.

A mi hermano Armando García García, por enseñarme con su ejemplo que todo se puede realizar con esfuerzo y dedicación, por su preocupación, su comprensión, su apoyo incondicional.

A Salvador Muñiz Ortiz le agradezco que haya llegado a mi vida, gracias por enseñarme el verdadero significado de lo que es amar, por aceptarme y querer emprender este viaje junto a mí, gracias por tus sacrificios en aras de mi superación, por tu compañía en esas noches de desvelo, por todo tu apoyo y amor.

A los que físicamente no están (mis abuelos) pero que siguen vivos en nuestro pensamiento gracias a ustedes por los excelentes padres que formaron y por ser una motivación más para luchar por mis sueños.

Agradezco a todos aquellos que han sido parte de mi formación académica, a mi asesor el Dr. Agustín Jaime Castro Montoya por su confianza y guía durante la realización de esta investigación, por su apoyo y motivación por invitarnos día con día a seguir soñando con aquello que deseamos y enseñarnos que con esfuerzo se puede lograr.

Hago un agradecimiento especial a mi co-asesor el Dr. Carlos Ariel Cardona Alzate por haber creído en mí, aun cuando ni yo misma lo hacía, por haberme devuelto la confianza en mi trabajo, brindarme la oportunidad de estar en su universidad y recibirme de la mejor manera. Gracias por ser más que un profesor, por su calidez, sus excelentes clases, consejos y enseñanzas de vida. Gracias por que a pesar de estar ocupado siempre tuvo la disposición de escuchar mis dudas y orientarme.

A todos los que forman parte del grupo de investigación de procesos químicos, catalíticos y biotecnológicos por haberme recibido con los brazos abiertos, por su amistad, apoyo y orientación.

A la señora Yolanda, al señor Martín, y a sus hijos por haberme abierto las puertas de su hogar, gracias por haberme tratado como parte de su familia, por haber cuidado de mí, por la calidez y excelente atención durante mi estadía en Colombia. A la señora Gloria gracias por sus regaños y por su ejemplo de lucha.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología CONACyT por el apoyo financiero otorgado durante la realización de este proyecto.

GLOSARIO

Análisis Pinch	Metodología empleada para optimizar la recuperación energética en un proceso químico industrial, minimizando la inversión de capital.
Bagazo	Residuo de algún material después de ser extraído su jugo.
Biocombustible	Combustible de carácter biológico y renovable que reduce las emisiones de gases efecto invernadero por su origen.
Bioeconomía	Economía basada en recursos renovables de origen biológico
Bioenergéticos	Sustancia sólida, líquida o gaseosa de carácter renovable de la cual se puede obtener energía a través de diversos procesos.
Bioenergía	Energía renovable que se obtiene por transformación química de la biomasa.
Bioenergía directa	Energía renovable obtenida por la combustión de la biomasa.
Bioenergía indirecta	Energía renovable obtenida por la transformación química de la biomasa.
Bioindustria	Industria basada en técnicas y principios de la química verde.
Biomasa	Materia derivada de animales o vegetales como resultado de un proceso fotosintético.
Bioproductos	Resultado de la aplicación de la biotecnología dentro del ámbito industrial mediante procesos biológicos, bioquímicos, físicos y térmicos.
Biorreactor	Sistema que mantiene un ambiente biológicamente propicio para la transformación bioquímica de sustancias.
Biorrefinería	Concepto análogo a la refinería diferenciado de este por el tipo de materia prima (biomasa) empleado en los procesos.
Biotecnología	Aplicación tecnológica que emplea sistemas biológicos y organismos vivos o sus derivados para la creación o modificación de productos o procesos para usos específicos.
Cartera de productos	Conjunto de productos manufacturas en una industria.
Coproducto	Productos individuales que tienen un valor de venta significativo y se producen simultáneamente en un proceso.
Cultivo energético	Cultivo destinado a la producción de bioenergía.
Energía renovable	Energía producida a partir de recursos inagotables de la naturaleza como la biomasa, las radiaciones solares o el viento.
Fotosíntesis oxigénica	Modalidad de fotosíntesis en la que el agua es el donante primario de electrones y que por lo tanto libera oxígeno como subproducto.
Gasificación	Proceso termoquímico en el que un sustrato carbonoso se transforma en un gas combustible por medio de reacciones en presencia de un agente gasificante.
Petajoules	Unidad de energía equivalente a 10^{15} J
Petroeconomía	Economía basada en recursos fósiles.
Pretratamiento	Proceso físico, térmico o químico realizado para la liberación de los azúcares en materiales lignocelulósicos.
Sostenible	Que es compatible con los recursos de que dispone una región, una sociedad etc. Estando en condiciones de conservarse o reproducirse por sus propias características.
Subproducto	Producto secundario que se obtiene además del principal en un proceso industrial.
Sustentable	Se refiere a los sistemas biológicos que pueden conservar la diversidad y la productividad a lo largo del tiempo, sin comprometer la condición de generaciones futuras.

Capítulo 1. INTRODUCCIÓN

La contribución de las energías renovables dentro del mercado energético mundial es muy limitada. En contraste, los combustibles fósiles siguen siendo el principal insumo energético y alcanzan el 90% del consumo de energía primaria a nivel mundial.

El uso de la biomasa representa una importante opción para sustituir en parte el uso de los combustibles fósiles. Por lo que es necesario aprovechar los recursos existentes de forma más eficiente para evitar que se encarezcan los productos obtenidos evitando que la biomasa con fines energéticos compita con los recursos alimenticios.

Este capítulo contextualiza de manera general la situación actual sobre el consumo energético y las fuentes de abastecimiento que existen en la actualidad. Así mismo se exponen las recientes tendencias para la generación de bioenergía en el país y los retos a los cuales se enfrenta dicho desarrollo.

1.1 Generalidades

Los recursos energéticos han tenido importancia central en el desarrollo de la sociedad. Conforme un país avanza en desarrollo va incrementando sus necesidades energéticas. De tal manera, que la seguridad energética constituye hoy en día uno de los temas más estratégicos a nivel mundial debido a su influencia en las economías y políticas de seguridad de cada país.

La principal fuente de abastecimiento energético a nivel mundial corresponde a los combustibles fósiles, cuyo excesivo uso ha generado un gran deterioro del medio ambiente ocasionado por las altas emisiones de gases efecto invernadero que provienen de su extracción, producción y uso. México es un país altamente dependiente de esta fuente, de acuerdo a los resultados reportados por la Secretaría de Energía (SENER) alrededor del 90% de la energía suministrada es cubierta por los combustibles fósiles y tan sólo el 1% es abastecida por la bioenergía como se muestra en la Figura 1.1, siendo la biomasa después de los hidrocarburos la fuente más empleada en el país (leña y bagazo de caña). Sin embargo, ésta únicamente es utilizada para producir energía primaria, es decir, se emplean tal y como se obtienen de la naturaleza sin pasar por algún proceso previo.

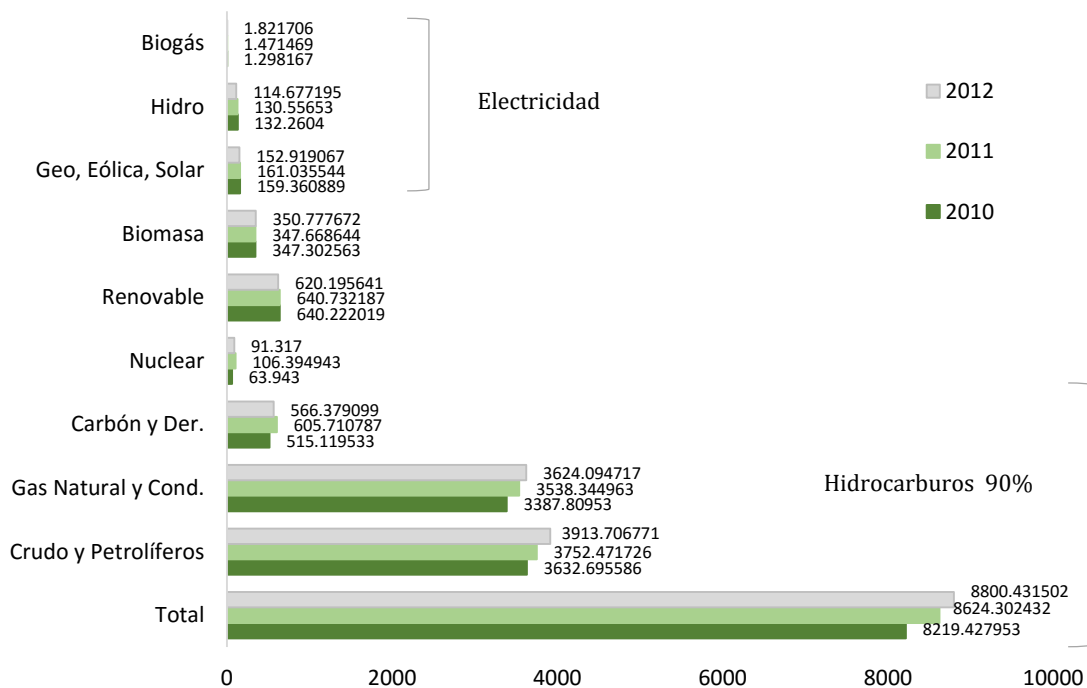


Figura 1.1 Balance nacional de energía: Consumo nacional por fuente en petajoules

Fuente: Sistema de Información Energética (SIE), 2012

Tan sólo en el año 2012 el consumo nacional de energía fue de 5101,842 PJ, de los cuales los sectores con mayor consumo fueron el sector transporte y el industrial con un 44% (2282,351 PJ); y 28.1% (1590,318 PJ), respectivamente (ver Figura 1.2).

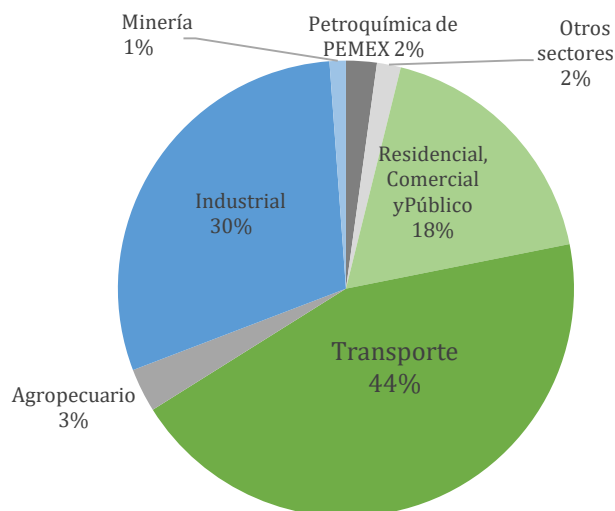


Figura 1.2 Consumo nacional final de energía por rubro 2012

Fuente: Sistema de Información Energética (SIE), 2012

Actualmente el gobierno de México ha permitido la diversificación de fuentes de energía, por medio de leyes que permiten la promoción y desarrollo de bioenergéticos. Lo cual da lugar a la transición hacia un esquema energético más sustentable, el cual estaría basado en el aprovechamiento de distintas fuentes de energía entre las que destacan las renovables.

De lo anterior surge uno de los grandes retos de la ciencia, impulsado por la creciente necesidad de mitigar el cambio climático, que es idear tecnologías ecológicas y sostenibles para la conversión de biomasa y residuos. Comúnmente, la mayoría de los procesos biotecnológicos se llevan a cabo bajo la perspectiva de obtener tan sólo bioenergía ya sea directa (combustión) o indirecta (etanol). Sin embargo, existe la necesidad de desarrollar e implementar una tecnología versátil que permita la obtención de diferentes productos en serie. Esto hace necesario un cambio de enfoque en la biotecnología industrial hacia las biorrefinerías (Kamm, 2004), las cuales se basan en la obtención de diferentes productos a partir de la biomasa de forma análoga a como se obtienen la gran variedad de derivados del petróleo en los procesos de refinación (Zeikus, 1980), (Ng, 1983), basando la producción en tres aspectos fundamentales: el social,

ambiental y económico. Con esta estrategia se logra alcanzar niveles más altos de rentabilidad en la producción de bioenergía indirecta (etanol).

En la actualidad existen iniciativas de aprovechamiento de la biomasa acorde a la definición de biorrefinería debido a su bajo costo, abundancia, disponibilidad y carácter de renovable, pero en sentido estricto, no existe hoy en día ninguna instalación en la que se valore la biomasa de una manera integral. La investigación está avanzando para realizar el desarrollo comercial de biorrefinerías suponiendo un gran avance en la industria así como en el sector agrícola. Sin embargo, previamente, es necesario superar una serie de retos que obstaculizan su implantación comercial. Dichos retos pueden ser clasificados en tres categorías:

- **Retos comerciales:**

Como lo son, el establecimiento de la logística de materias primas y productos, las dificultades de financiamiento así como otros desafíos relacionados con la incertidumbre asociada a un campo novedoso como son las biorrefinerías. Lo anterior debido a que el uso de la biomasa como recurso para la producción de energía se verá limitado por las tasas de producción máxima y la oferta de la misma, en lugar de la demanda de energía y combustible.

- **Retos de sostenibilidad:**

Dentro de ellos se tienen, el relativamente bajo contenido energético de la biomasa en comparación con los combustibles fósiles, la estacionalidad y la disponibilidad geográfica de materias primas, y otras, cuestiones que se han observado como barreras para las grandes demandas de volumen energético. En general, apoyo institucional que pueda tener la puesta en marcha de instalaciones de biorrefinerías está sujeto a conseguir un aprovechamiento eficiente de la biomasa que mejore la situación medioambiental actual.

- **Retos tecnológicos:**

La biomasa es una alternativa prometedora para las necesidades de la sociedad moderna, ya que es la única fuente de carbono renovable. Sin embargo, el uso de este tipo de materias primas puede presentar un elevado consumo de energía para las etapas de

procesamiento que origina un impacto ambiental negativo e incrementos en los costos de producción. Muchas veces, esta situación es la principal barrera a la transferencia de tecnología para el procesamiento a gran escala, entre otras, como la integración de los procesos de revalorización de los componentes de la biomasa y el desarrollo de pre-tratamientos y mejora de enzimas que permitan el aprovechamiento económico del material lignocelulósico (el cual representa el mayor porcentaje de la biomasa disponible en el planeta).

Es importante tener el conocimiento de todos los retos que conlleva el diseño e implementación de una plataforma de biorrefinería para realizar un diseño robusto. Analizando el caso para el país, algunos de los problemas asociados con la demanda del producto y la seguridad alimenticia pueden resolverse considerando un uso integral de la materia prima. Dentro de las materias primas disponibles en el territorio nacional se encuentra el agave tequilana weber, que gracias a su elevado contenido de inulina es la única especie de *agavaceae* apropiada para la producción de tequila y por lo tanto la de mayor importancia comercial (Iñiguez-Covarrubias, 2001). Es cultivado principalmente en el centro-occidente del país, en los estados de Jalisco, Guanajuato y Michoacán, por lo que la mayoría de las industrias se encuentran localizadas en esta región.

La industria tequilera data del siglo XVII como resultado de la conjugación de las técnicas euroasiáticas provenientes de los españoles y una materia prima local. La cadena agroindustrial está formada por dos grandes procesos. El primero corresponde al proceso agrícola (ver Figura 1.3). En donde el Consejo Regulador del Tequila (CRT) es el organismo encargado del control y registro del cultivo debido a la denominación de origen, que comprende cinco estados de la República Mexicana. De acuerdo a los datos que reporta el CRT actualmente existen 12 mil predios disponibles para el cultivo de agave tequilana de los cuales el 80% se encuentra en el estado de Jalisco.

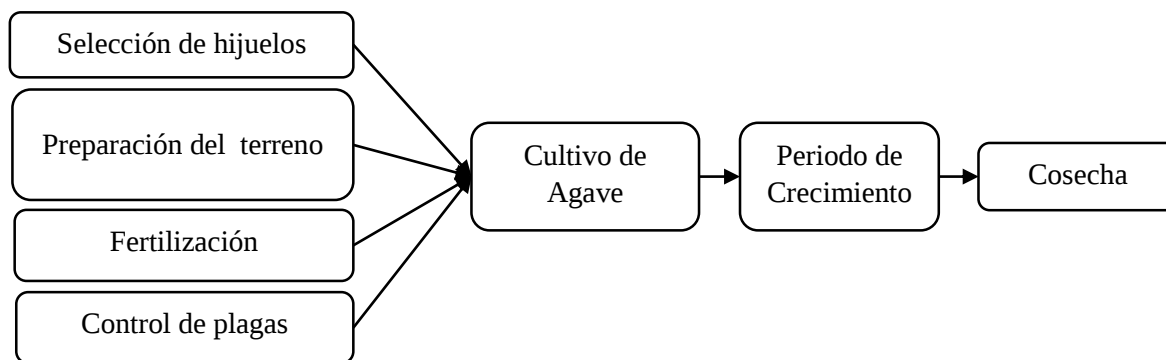


Figura 1.3 Primer eslabón de la cadena de producción de tequila en la DOT

Fuente: Consejo Regulador del Tequila CRT;

Mientras que, el segundo eslabón de la cadena agroindustrial corresponde a la transformación del agave en tequila. El proceso se muestra en la Figura 1.4, donde la elaboración comienza con la cocción y molienda de las piñas, para lo cual se emplea vapor de agua con el propósito de convertir la inulina en azúcares tales como la fructosa y sacarosa que son fáciles de fermentar. Una vez completado el proceso de cocción el agave se transporta a molinos donde se corta. Después de ello con el fin de extraer el jugo, el agave es llevado por medio de cintas transportadoras a un filtro prensa donde los jugos son separados para continuar con el proceso industrial de fermentación de los azúcares y el bagazo resultante es desechado.

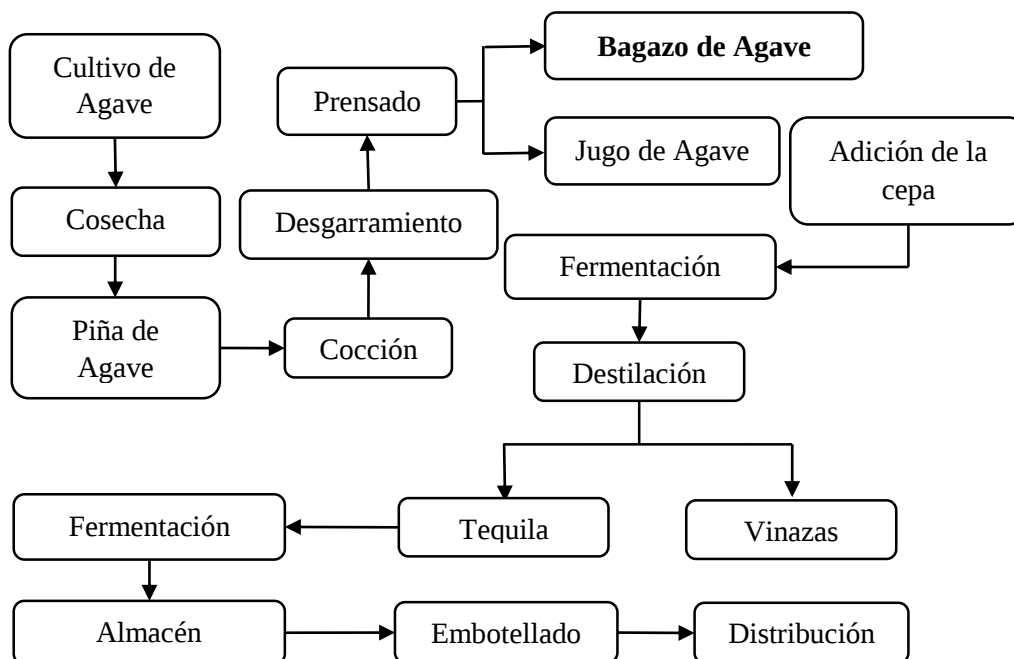


Figura 1.4 Esquema de la producción de tequila

Fuente: Consejo Regulador del Tequila CRT;

Sin embargo, la producción de tequila actualmente utiliza menos de la mitad de los azúcares y celulosa disponible en la planta de agave dejando una importante cantidad de biomasa disponible para otros usos tales como la producción de biocombustibles (Nunez, 2011).

Tomando en cuenta lo anterior la presente tesis se centra en el diseño de una plataforma de biorrefinería basada en el bagazo de agave *Tequilana Weber* como materia prima. Que con la finalidad de afrontar los retos comerciales que conlleva el desarrollo de dicha plataforma, será destinada a la producción de combustibles y productos químicos. Esto con base al estudio *Evaluation of recent technology advances provides a revised list of bio-based product opportunities from carbohydrates—The “Top 10 + 4”*, realizado por el Departamento de Energía de E.E. U. U. (DOE). En este trabajo se han identificado los productos químicos con mayor potencial para su integración en una plataforma, basados en un mecanismo de selección racional que incluye factores tales como procesos conocidos, la economía, la viabilidad industrial, tamaño de los mercados así como la capacidad de un compuesto para servir como una plataforma para la producción de derivados considerando un punto medio entre un enfoque tecnológico y un enfoque pre-identificación de objetivos.

1.2 Antecedentes

En los años 20 y 30 principalmente en Estados Unidos, fue desarrollado el concepto de *chemurgy*, cuyo propósito fue utilizar productos agrícolas con fines distintos a los alimenticios. (Hale, 1934)

Tales investigaciones cesaron después de la segunda guerra mundial ya que los productos no eran competitivos con los desarrollados por la industria petroquímica debido a la tecnología empleada.

Casi un siglo después, el consumo del petróleo lejos de disminuir continuó incrementando y con ello el deterioro del medio ambiente. De tal manera que la comunidad científica se vio en la necesidad de explorar los recursos renovables para el desarrollo de una plataforma productiva, dando lugar con ello en los años 90 al concepto de biorrefinería que amplía el concepto de *chemurgy*; debido a que considera el uso de todo tipo de biomasa como materia prima para producir una amplia gama de productos (NREL E. , 2015). Y además envuelve el concepto de química verde, basándose de esta

manera en tres pilares fundamentales que corresponden al social, ambiental y económico (Sheldon, 2013) mediante un conjunto de reglas empleadas con el fin de integrar los conceptos de jerarquía, secuenciación e integración (Moncada et al., 2014), (Moncada et al., 2013). El estudio realizado por (Jenkins, 2008) determinó que la proliferación de este tipo de instalaciones favorecerá la paulatina transición de una petroeconomía (basada en el petróleo) a una bioeconomía (basada en recursos renovables de origen biológico).

Para los países que dependen altamente del petróleo en su matriz energética y que cuentan con recursos agroindustriales y la diversidad natural suficientes (como es el caso de México) este tema representa una oportunidad sin precedentes, tanto como un reto para sus capacidades de desarrollo e innovación tecnológica (Sacramento-Rivero et. al., 2010).

En 1997 con el fin de reducir los gases de efecto invernadero generados de la extracción, producción y uso de los combustibles fósiles, los países industrializados se comprometieron en Kioto Japón a llevar a cabo un conjunto de medidas para reducir en un 5% las emisiones que se generaban en 1990 durante un periodo comprendido entre el 2008 y el 2012. Sin embargo fue hasta el año 2005 que con la entrada de Rusia el protocolo entró en vigor. (ONU, 2009)

A raíz de lo anterior la organización de las naciones unidas ha ido elaborando nuevos protocolos en donde los límites de emisiones de GEI se han hecho más estrictos lo que ha llevado a la exploración de nuevas rutas y fuentes de materia prima.

Estudios como el desarrollado por (Sánchez y Cardona, 2008) demuestran los esfuerzos que se han realizado para la exploración de diferentes materias primas para la producción de biocombustibles, en el que concluyen que el 60% del costo de producción recae en la materia prima, seguida por los costos del procesamiento en especial para el caso de materiales lignocelulósicos, debido al pretratamiento requerido para la liberación de azúcares. De allí, surge la importancia de seleccionar una materia prima adecuada como base para una biorrefinería que de acuerdo a los criterios de sostenibilidad en los cuales se basa, marcan un creciente interés en el empleo de materiales lignocelulósicos gracias a su disponibilidad, abundancia y a que favorecen la seguridad alimentaria. Sin embargo, desplazarnos al uso de la biomasa sin una estrategia de sostenibilidad, con el tiempo conducirá inexorablemente a una situación semejante, al conocido caso del Programa Nacional de Alcohol (PROALCOOL) en Brasil, que debe su origen a la crisis

del petróleo de la década de los 70 y fue instaurado con la finalidad de reducir la dependencia del país respecto a las importaciones del petróleo, mediante la instalación de fábricas, la ampliación de zonas de cultivo de caña de azúcar y el desarrollo de tecnología para motores accionados por etanol puro. Aunque el programa logró el desplazamiento de la gasolina con alcohol de caña y a pesar de los programas atractivos y las ayudas financieras estatales, en 10 años se presentaron problemas causados por la mala planeación y una limitada visión a largo plazo, tales como escasez de alcohol, incrementos en las exportaciones y reducciones en los incentivos fiscales para los agricultores (Blanco-Rosete, 2008), aunado a que, a pesar del gran volumen de biocombustible producido el bajo valor del mismo presentó una importante barrera en la realización del objetivo económico de la bioindustria. Por lo que durante la década de 1990, el programa fue revisado a fondo y se liberalizó el mercado de azúcar, haciendo que la fabricación de ésta cobrara un mayor atractivo. El sector automovilístico fue orientado hacia el sistema de mezcla suprimiendo las ayudas para la adquisición de vehículos impulsados por etanol puro y estableciendo la obligación de añadir a la gasolina una proporción mínima de etanol del orden del 22 al 24%.

Lo anterior así como los estudios desarrollados por (Sánchez y Cardona, 2008), (Demirbas y Fatih, 2009), (Kurian et. al., 2013), (Truong et al., 2013), (Hua-Jiang Huang, 2010) demuestran que la integración de procesos en una biorrefinería, ofrece un mayor retorno de la inversión cumpliendo con los objetivos económicos, sociales y ambientales impuestos por la biorrefinería, por medio de la diversificación de la cartera de productos en biocombustibles líquidos, sólidos y bioproductos químicos de base (plataformas químicas), es decir productos de bajo volumen de producción, de valor agregado y principal utilidad del proceso o intermediarios en la producción de otros compuestos químicos y polímeros sustitutivos o complementarios a los productos petroquímicos. Dichas proyecciones han impulsado esfuerzos en añadir co-productos de interés en modelos de biorrefinerías existentes como en el caso de Brasil.

(Mussatto et al., 2013) Realizaron un análisis tecno-económico para determinar la viabilidad ambiental de una biorrefinería basada en bagazo de cerveza, mismo que gracias al gran crecimiento de la industria cervecera en Brasil constituye un material de desecho. Para ello plantearon cuatro escenarios basados en diferentes niveles de integración másica y energética para la producción de xilitol, ácido láctico, carbón activado y ácidos

fenólicos, logrando que de los escenarios planteados todos resultaran factibles. Sin embargo, el escenario con mayores beneficios económicos y menores impactos ambientales derivados del consumo de energía, fue el que presentaba tanto integración másica como energética. Lo cual indica que cuando existe un mayor nivel de integración el aprovechamiento de las materias primas es mayor, lo que se ve reflejado en la economía del proceso.

Para lograr esto, parte importante para la obtención de escenarios favorables corresponde a la formulación de problemas de optimización en el diseño de la biorrefinería, sobre todo para apoyar las decisiones de distribución y tecnología dentro de la selección del proceso más adecuado. (Moncada et al., 2013). Asimismo, la inclusión de otros productos dentro de la gama de producción de una biorrefinería, además de mejorar los indicadores económicos mejora los indicadores ambientales debido al uso de corrientes de una manera más razonable y eficiente. (Moncada et al., 2014)

Sin embargo, la incorporación de productos químicos en la cartera de la biorrefinería se enfrenta a dos retos principales:

- 1) La falta de la tecnología de conversión.
- 2) La sobreabundancia de objetivos.

La conversión de carbono renovable hacia productos químicos es la operación menos desarrollada en comparación con la conversión de procesos disponibles para obtención de hidrocarburos a partir de fuentes no renovables. Asimismo, la integración de procesos para el desarrollo de una biorrefinería aún está en crecimiento y por tal motivo es necesario identificar un grupo de productos primarios y productos intermedios secundarios o análogos a los empleados en la industria petroquímica.

Por tal motivo surge el estudio realizado por (Petersen y Werpy, 2004) en conjunto con el Laboratorio de Energía Renovable (NREL) y el Laboratorio Nacional del Noroeste del Pacífico (PNNL). Su objetivo fue identificar las diez mejores oportunidades para la elaboración de productos químicos de valor agregado a partir de la biomasa, tales que permitieran apoyar la producción de biocombustibles de manera económica y para un sistema integrado de biorrefinerías, así como identificar los desafíos tecnológicos de la producción asociada a las tecnologías comunes.

Este informe, fue el primero de varios desarrollados para examinar los productos de valor agregado; el estudio más reciente arroja un grupo de trece compuestos en el cual se incorpora al etanol que había sido excluido de la primer lista debido a que su sistema de alto volumen de producción lo categorizaba como un “*super commodity*”. Sin embargo, los desarrollos tecnológicos recientes han posicionado al etanol como materia prima potencial para desarrollo de otras plataformas.

La determinación de los productos potenciales para la biorrefinería se obtuvo por medio de un mecanismo de selección racional. Que incluye factores tales como, los procesos conocidos, la economía, viabilidad industrial, tamaño de los mercados así como la capacidad de un compuesto para servir como una plataforma para la producción de derivados tomando en cuenta un punto medio entre un enfoque tecnológico y un enfoque pre-identificación de objetivos.

Los criterios para determinar tales compuestos se enumeran a continuación:

1. **El compuesto o la tecnología ha recibido mucha atención en la literatura.** Un alto nivel de interés por el compuesto o la tecnología es reportado.
2. **El compuesto ilustra una amplia tecnología aplicable a los productos múltiples.** Al igual que en la industria petroquímica, las tecnologías más valiosas son las que se pueden adaptar a la producción de varias estructuras diferentes.
3. **La tecnología proporciona sustitutos directos de los productos petroquímicos existentes.** Productos reconocidos por la industria química proporcionan una interfaz de valor con infraestructura y servicios públicos existentes.
4. **La tecnología es aplicable a los productos de alto volumen de producción.** Los procesos de conversión que conduce a equivalentes funcionales de alto volumen o utilidad dentro de los segmentos clave de la industria tendrán un impacto particular.

5. **Un compuesto presenta un fuerte potencial como una plataforma.** Los compuestos que sirven como materiales para la producción de derivados a partir ofrecen flexibilidad importante y amplitud a la biorrefinería.
6. **Intensificar del producto o una tecnología para piloto, de demostración, o a gran escala.** El impacto de un producto de base biológica y la tecnología para su producción se ha mejorado en gran medida de aumento a escala.
7. **El compuesto de base biológica es un producto comercial existente, preparado en niveles intermedios o materias primas.** La investigación que lleva a mejoras de producción o nuevos usos para los productos químicos de base biológica existentes mejora su utilidad.
8. **El compuesto puede servir como un bloque principal de la biorrefinería.** La refinería petroquímica se basa en un pequeño número de bloques de construcción iniciales: olefinas, BTX, metano, CO Aquellos compuestos que son capaces de servir un papel análogo en la biorrefinería serán de gran importancia.
9. **La producción comercial del compuesto de carbono renovable está bien establecida.** La utilidad potencial de un compuesto dado se mejora si su proceso de fabricación ya es reconocido dentro de la industria.

En la Tabla 1.1 se indica un resumen de los resultados del grupo final de compuestos contra los criterios establecidos.

Tabla 1.1 Clasificación de los compuestos frente a los criterios

Componente	1. Literatura extensa	2. Aplicación múltiples productos	3. Sustitución directa	4. Elevado vol. de producto	5. Plataforma potencial	6. Escala industrial	7. Producto comercial existente	8. Bloque principal	9. Productos base biológica comercial
Etanol	***	***	***	***	***	***	***	***	***
Furfural	***	**	*	**	*	*	***	**	***
HMF	***	**	*	*	**	*	*	**	*
FDCA	***	*	*	***	**	*	*	*	*
Glicerol/derivados	***	***	***	***	***	***	***	***	***
Isopreno	***	**	***	***	*	***	***	*	*
Biohidrocarburos	***	**	***	*	**	*	*	**	*
Ácido láctico	***	***	*	***	**	*	**	*	*
Ácido succínico	***	***	*	*	***	***	*	*	*
HPA	***	*	***	***	**	*	*	*	*
Ácid levulínico	***	**	***	**	***	***	*	***	*
Sorbitol	***	***	***	***	***	***	***	***	***
Xilitol	***	***	*	*	***	*	**	***	**

Dónde: *** Buen rendimiento respecto al criterio, ** Rendimiento medio respecto al criterio, * Bajo rendimiento respecto al criterio

1.3 Estrategia de diseño de biorrefinerías

Aspectos tales como el tipo de materia prima, la tecnología a emplear, la cartera de productos, el contexto así como las rutas de transformación, aspectos sociales, logísticos entre otros hacen del diseño de una biorrefinería una tarea difícil debido a la amplia gama de posibilidades y enfoques que se le pueden otorgar.

Por lo que es necesario emplear una estrategia que permita obtener soluciones locales sin dejar de lado el aspecto social. En los últimos años se ha desarrollado una estrategia que engloba los conceptos de jerarquía, secuenciación e integración (Moncada, 2012), dicha estrategia se basa en principios ingenieriles y las reglas de la química verde (Anastas, 2002), (ver Figura 1.5).

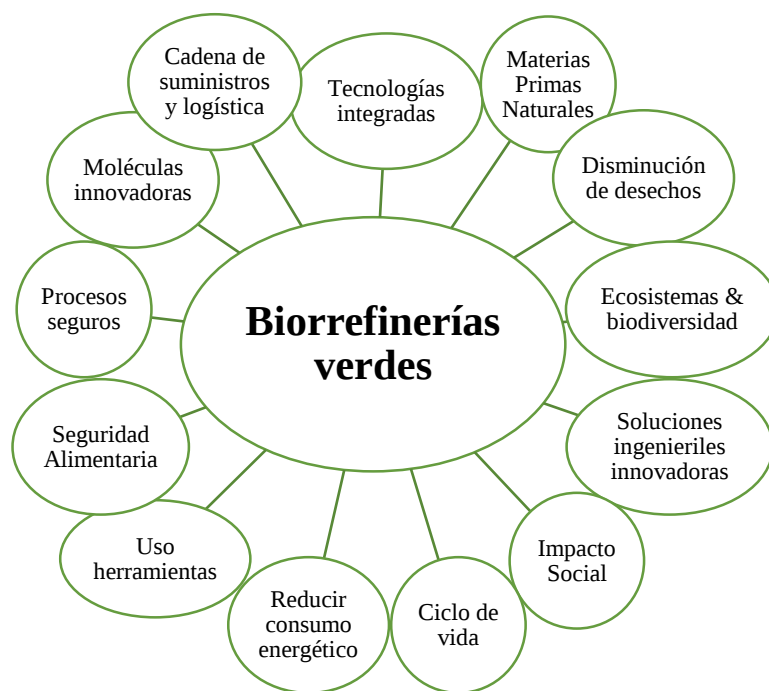


Figura 1.5 Reglas de las biorrefinerías verdes

Fuente: (Anastas, 2002), (Moncada, 2012).

De tal forma que el concepto de jerarquía permite hacer una clasificación de las materias primas, los productos y las tecnologías en orden de importancia. Por otro lado, el concepto de secuenciación permite otorgar un orden lógico a las líneas de proceso, mientras que la integración busca un mejor aprovechamiento de los recursos tanto de materia prima como tecnológica en el proceso.

1.3.1 Jerarquía

La clasificación de las materias primas se hace en tres categorías: primera, segunda y tercera generación, las cuales son explicadas a detalle en la sección 2.2. Esta clasificación hace posible establecer las rutas de procesamiento para la obtención de productos de valor agregado. El esquema que se muestra en la figura 1.6 tomado de (Moncada et al. 2012), muestra como a partir de la materia de primera generación se desarrollan plataformas similares para el aprovechamiento de la materia prima de segunda generación proveniente del procesamiento de la primera y de igual forma para el caso de la tercera generación. De esta manera, es posible hacer un mayor aprovechamiento de materias como lo son los residuos estableciendo niveles de jerarquía para los productos en función del valor de los mismos.

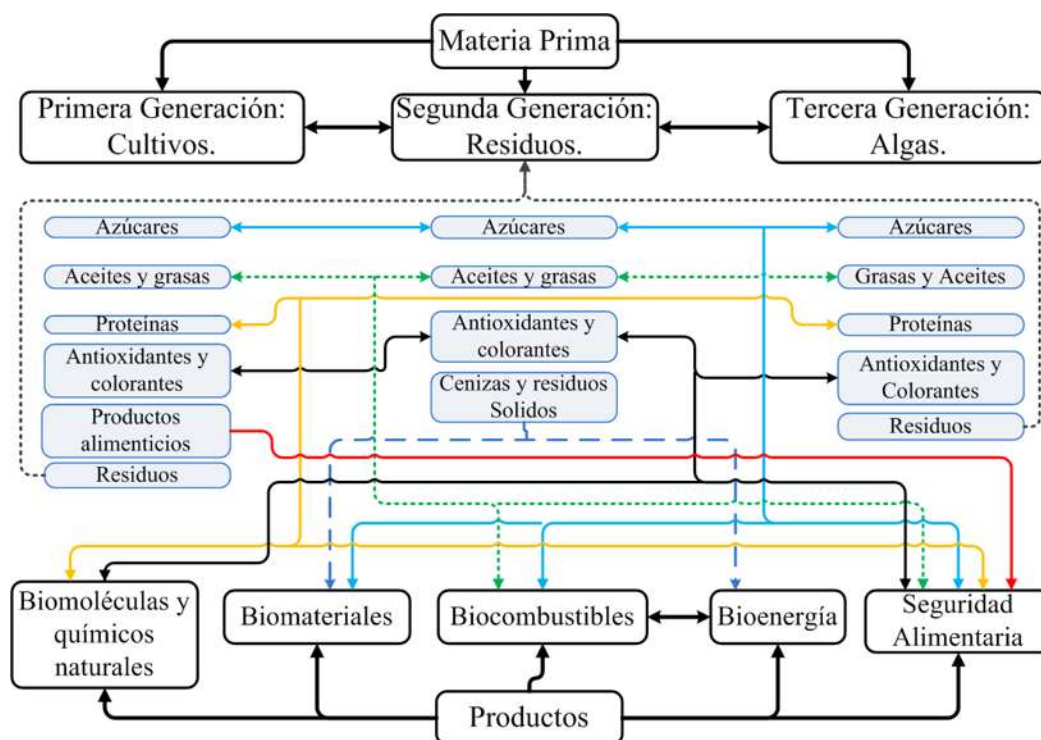


Figura 1.6 Descomposición jerárquica de materias primas y productos, y la relación directa entre líneas de procesamiento

Fuente: (Moncada et al., 2014)

La descomposición jerárquica a nivel tecnológico hace referencia a la etapa crucial del proceso. Así, en función de la materia prima y los productos deseados, por ejemplo en el caso de residuos lignocelulósicos para la obtención de bioetanol la etapa de pretratamiento puede ser incluso más importante que la etapa de reacción ya que sin ella no es posible acceder a los azúcares presentes.

1.3.2 Secuenciación

El concepto de secuenciación se encuentra estrechamente ligado al concepto de jerarquías, sobre todo en los productos. Como se describió en líneas anteriores, esta etapa de la estrategia tiene como fin establecer un orden lógico entre las tecnologías y los productos, por medio de ciertos criterios y restricciones como lo son la calidad del producto, el destino del mismo así como el desarrollo de líneas tecnológicas y la construcción de plataformas.

De esta forma a partir de la secuencia del proceso es posible obtener de una misma materia prima diferentes escenarios.

1.3.3 Integración

La integración puede ser desarrollada entre materias primas, tecnologías y productos y tiene el objetivo de hacer el máximo uso de los recursos en una planta. Un ejemplo de integración tecnológica es la integración energética por medio del análisis pinch que tiene como finalidad hacer uso de todas las fuentes de calor para reducir el consumo externo de fuentes de energía.

Asimismo, la integración de productos se puede dar cuando en la misma planta se produce un producto que ayuda a la síntesis o separación de otro de los productos generados en la planta.

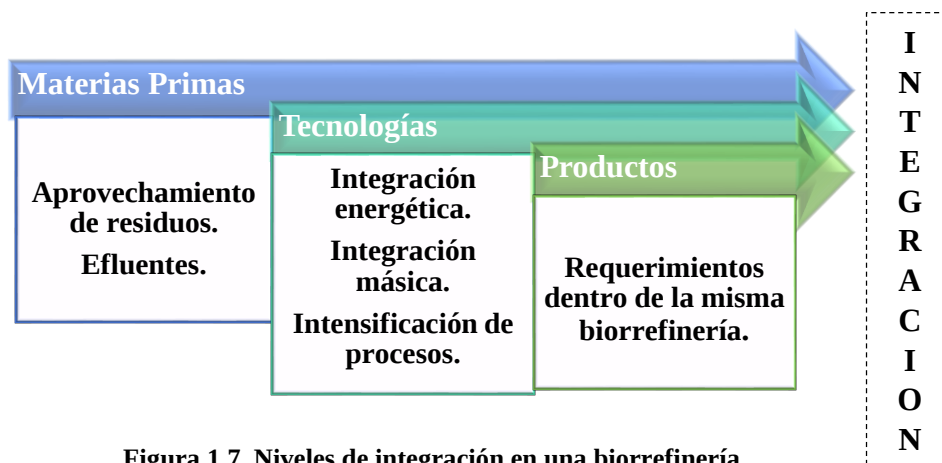


Figura 1.7 Niveles de integración en una biorrefinería

1.4 Justificación

Las actividades de refinación de petróleo y la petroquímica marcaron la segunda mitad del siglo pasado como industrias de gran crecimiento y fuente de un vertiginoso desarrollo tecnológico. Sin embargo, al día de hoy se resienten los efectos de varios acontecimientos relacionados con esta importante industria como:

- 1) La incertidumbre en la disponibilidad y precio del petróleo, la cual tiene un gran impacto sobre las decisiones que se toman hoy sobre las políticas energética, fiscal y comercial de las naciones.
- 2) La imposibilidad de establecer un modelo de desarrollo sostenible debido a esta misma incertidumbre.
- 3) El impacto ambiental que inevitablemente supone el uso de energéticos fósiles.
- 4) El deseo de muchas naciones de lograr independencia energética e incrementar sus prácticas de desarrollo sostenible.

De acuerdo a los datos proporcionados por la SENER el sector transporte es el sector con mayor consumo de energéticos de origen fósil, si bien es cierto que la presión más grande recae en encontrar fuentes alternas para combustibles, también es cierto que para hacer económicamente viable la producción de los biocombustibles y cumplir con el criterio de sostenibilidad, es necesario darle un valor agregado a los subproductos que de esta actividad se generen. La mejor manera de hacerlo es convirtiendo estos subproductos en químicos novedosos (con nuevas aplicaciones) y en químicos de plataforma o base (bloques básicos de los que se desprenden cadenas de producción de muchos otros químicos).

México gracias a sus características climatológicas y de ubicación posee una de las biodiversidades más vastas del planeta, en él se cuenta con un amplio potencial de fuentes de biomasa para la construcción de plataformas de bioenergéticos que contribuya en el futuro con un porcentaje importante a la oferta energética nacional. Sin embargo, gran parte de esa materia prima es de primera generación y dado que nuestro país no es autosuficiente en la producción de alimentos, no es ético pensar en destinar la agricultura solamente para la producción de energía en lugar de alimentos.

Con el fin de evitar la competencia de tierras con cultivos alimenticios se propone hacer uso del residuo de la industria tequilera para el desarrollo de una plataforma de biorrefinería, que dado a su bajo costo, elevado contenido de azúcares y disponibilidad se ha demostrado que es una fuente de biomasa viable para la producción de biocombustibles, ofreciendo un bajo contenido de azufre en ellos dada la naturaleza de la materia prima. Asimismo, para cumplir con el objetivo económico se propone diversificar la matriz de productos hacia la producción de químicos y combustibles sólidos, mismos que de acuerdo a (Petersen et al., 2010) se ha demostrado que para ellos existe la madurez tecnológica e interés comercial para que la plataforma sea sustentable, contribuyendo además al aumento de empleo y desarrollo del sector agrícola en México.

1.5 Alcance

El proyecto contempla la investigación científica sobre aspectos relacionados con el aprovechamiento de la biomasa para la producción de biocombustibles y productos químicos de base biológica, para un área de cobertura nacional. Todo lo anterior con base en una estrategia de ingeniería de procesos.

1.6 Hipótesis

La viabilidad técnica, económica, ambiental y social de la producción de combustibles líquidos, productos químicos y combustibles sólidos es posible, por medio de la integración de procesos en una plataforma de biorrefinería basada en agave *Tequilana Weber*.

1.7 Objetivos

Objetivo General

Diseñar una plataforma de biorrefinería basada en el uso integral del agave *Tequilana Weber* para la producción de biocombustibles líquidos, productos químicos y combustibles sólidos.

Objetivos Específicos

- Determinar la cartera de productos más adecuada para la plataforma.
- Realizar el análisis tecno-económico de la plataforma por medio de la simulación de diferentes escenarios de producción basados en secuencias de proceso.
- Analizar y determinar la relación óptima de producción de la cartera de productos propuesta, para obtener un mayor beneficio económico a partir de los resultados obtenidos de la simulación y estimar la producción de éstos considerando los residuos generados por la industria tequilera.

Capítulo 2. MARCO TEÓRICO

La biorrefinería se puede considerar como una evolución del concepto de *química verde*, el cual proviene de un marco conceptual tomado de las refinerías del petróleo, cuya principal diferencia radica en la materia prima que emplean para la producción de un amplio espectro de productos de interés y energía.

Además, una biorrefinería implica la evaluación y el uso de una amplia gama de tecnologías para descomponer la biomasa en sus componentes principales, que posteriormente son transformados no sólo en productos obtenidos a partir de una refinería de petróleo sino también en productos de valor agregado que no se pueden obtener a partir de él.

Dependiendo de la naturaleza física y química de la materia prima, así como en el interés económico, sus rendimientos y distribuciones varían ampliamente. Sin embargo, el término biorrefinería podría extenderse a otros sectores a escala industrial, esto es posible si los productos que sólo se pueden obtener a partir de materias primas y alimentos vegetales se incluyen. Estos conceptos dan lugar a las biorrefinerías (Sacramento-Rivero et. al., 2010) multi-producto que se basan en desarrollar volúmenes elevados de productos de bajo precio, como los biocombustibles y bajos volúmenes de productos cuyo precio de venta es más elevado, por ejemplo, biomoléculas. Contribuyendo de esta manera a la sostenibilidad de la misma, ya que los productos de alto valor mejorarán la rentabilidad de las plantas, mientras que los productos de alto volumen ayudarán a cubrir las demandas de energía.

Algunas de las definiciones empleadas para este concepto de biorrefinería son las siguientes:

“Industrias integradas de productos de base biológica, que utilizan diversas tecnologías para producir sustancias químicas, biocombustibles y bioenergía, productos alimentarios y biomateriales empleando como materia prima biomasa” (Kukk et.al., 2011).

O bien, puede ser definida como, *“La combinación óptima de procesos biológicos, termoquímicos y químicos para la obtención de una variada gama de*

productos, que posibilita el empleo de numerosas materias primas gracias a las sinergias establecidas entre las tecnologías” (Kukk et.al., 2011).

De esta manera, una biorrefinería se puede atribuir a dos ideas: un aprovechamiento de todos los componentes de la biomasa para generar un amplio espectro de productos en una determinada instalación, o el establecimiento de clúster formados por industrias que se intercambian los residuos, de tal manera que se convierten en materia prima empleada en los procesos productivos de las industrias que participan. La heterogeneidad de la biomasa y sus numerosas posibilidades de conversión, multiplican los posibles esquemas de operación que pueden desarrollarse a partir de una biorrefinería.

2.1. Clasificación de las biorrefinerías

Las biorrefinerías están compuestas por diferentes tecnologías de transformación de la biomasa, integradas en lo que se denomina plataforma, para las cuales el Laboratorio Nacional de Energía Renovable (NREL), desarrolló conceptos: con base a la conversión bioquímica (Plataforma de azúcar) de biomasa y basadas en la conversión térmica (Plataforma Syngas), para determinar la clasificación de las biorrefinerías de tal manera que la selección de la plataforma se encuentra fundamentada en las propiedades de la biomasa, el proceso tecnológico y en el producto final deseado. Tomando en cuenta la definición de la International Energy Agency (IEA), es posible realizar la clasificación de las biorrefinerías con base a los siguientes conceptos que se muestran en la Figura 2.1.

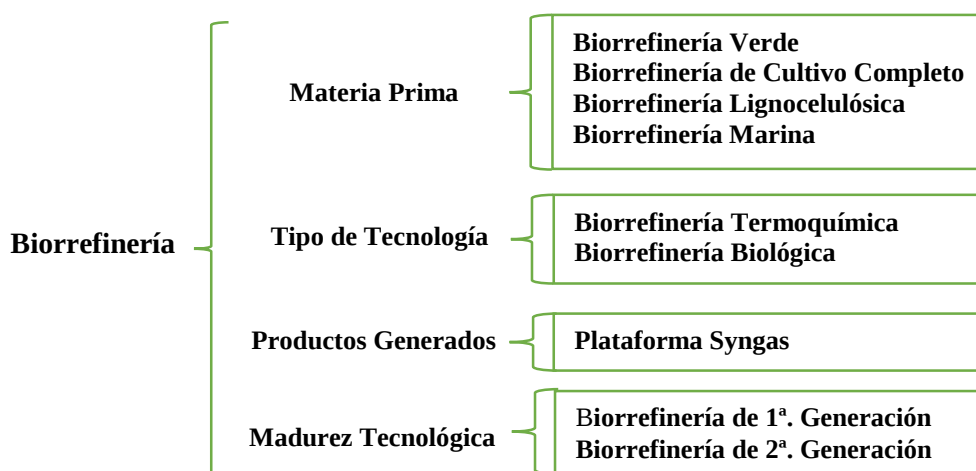


Figura 2.1 Tipos de biorrefinerías de acuerdo a la NREL

Todos los nuevos conceptos de biorrefinería están compuestos de diversos tipos de operaciones unitarias los cuales están integrados de tal forma que ofrezcan un uso eficiente del calor y de los residuos de los procesos secundarios. En términos generales, los siguientes tipos de operaciones unitarias forman parte de los conceptos de biorrefinería integrada:

- Equipo de pretratamiento, (secado, reducción de tamaño).
- Equipo primario de refinería, (prensado, descomposición/hidrólisis, torrefacción, pirolisis, procesamiento hidrotérmico).
- Equipo secundario de la biorrefinería, (fermentación, gasificación, digestión).
- Equipo de producción de energía, (digestión/combustión, calor y potencia a partir de los residuos del proceso).
- Equipo de separación del producto.
- Equipo de producción final de productos, (conversión del syngas, síntesis catalítica de productos comercializables a partir de productos intermedios).

2.1.1 Biorrefinería Verde

Una biorrefinería verde se ha definido como un sistema tecnológico totalmente integrado y sustentable, para el uso y explotación de biomasa residual o proveniente de cultivos energéticos, con un alto contenido de humedad. Tales como pastos y cereales en fase temprana de desarrollo.

El proceso consiste en presionar y separar la biomasa en dos componentes: la torta y el jugo. La torta es una fuente de fibras, alimento para animales y/o materia prima para digestión anaerobia y producir biogás el cual puede utilizarse para suplir las necesidades de calor y electricidad de la planta o producir combustibles sintéticos, mientras que el jugo es un concentrado de proteínas, aminoácidos, ácidos orgánicos, minerales entre otros que pueden ser empleados para la producción de ácido láctico, hormonas o bioetanol por medio de la fermentación. Entre las ventajas más destacables de las biorrefinerías verdes se tiene que la materia prima es abundante y barata, además de que la lignocelulosa de la torta puede ser fraccionada más fácilmente que la presente en materiales leñosos, y se pueden producir proteínas y azúcares como productos secundarios a partir de ella la

Figura 2.2 muestra el esquema general de una biorrefinería verde.

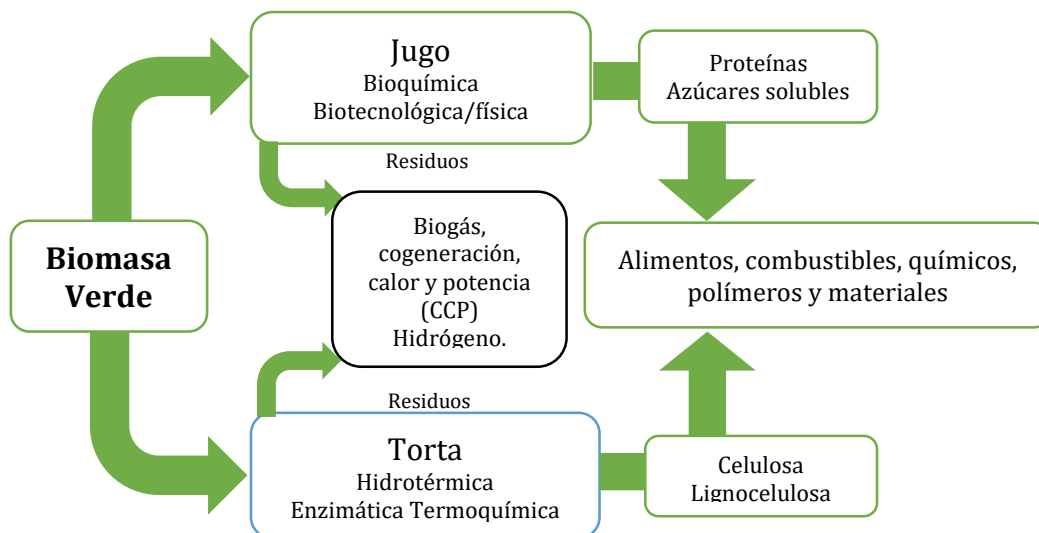


Figura 2.2 Biorrefinería verde

2.1.2 Biorrefinería de Cultivo Completo

Este tipo de biorrefinería como se observa en la Figura 2.3 procesa de forma integral el material obtenido en cultivos agrícolas como el maíz, centeno o trigo. El proceso se inicia con una separación mecánica de los componentes del cultivo tanto húmeda como seca para tratarlos de forma independiente, a partir de dicho fraccionamiento una amplia variedad de productos químicos se pueden obtener como polímeros, almidón, las proteínas, aceites y otros polisacáridos que se extraen de los cereales.

El proceso comprende las siguientes etapas:

1ra Etapa.

Se realiza el fraccionamiento del grano y la separación de los componentes de la harina en materia prima, ya sea mediante un triturado en seco o por molienda húmeda.

2da. Etapa.

El almidón se hidroliza para formar corrientes de glucosa y generar así bioetanol u otros productos químicos como ácido láctico ó ácido succínico mediante distintos procesos, fundamentalmente mediante la fermentación.

3ra. Etapa.

Se extraen y se separan los compuestos restantes para obtener las proteínas, aceites y polisacáridos que se transforman en polímeros de alto valor, intermediarios farmacéuticos y especiales.

4ta. Etapa.

Los residuos agrícolas se alimentan en una sección de pretratamiento para fraccionarlos en lignina, celulosa y hemicelulosa. Estas corrientes pueden ser procesadas para producir productos químicos de gran valor aunque inicialmente estén destinadas a producir calor y electricidad para la planta.

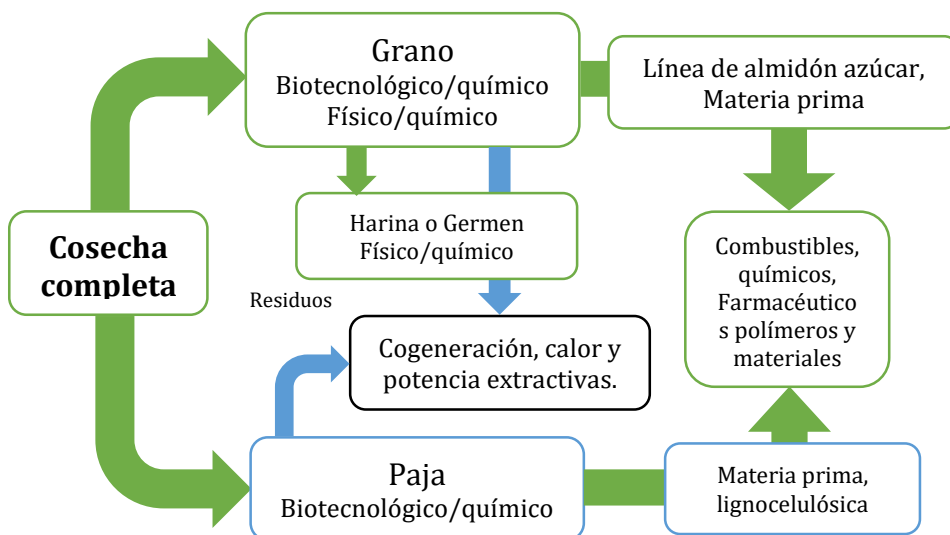


Figura 2. 3 Biorrefinería de cultivo completo

2.1.3 Biorrefinería Lignocelulósica

Se estima que entre las biorrefinerías potenciales a gran escala esta sea la más exitosa, lo anterior se basa en que la materia prima es abundante y de bajo costo además de que los productos generados a partir de estas materias primas tienen buena posición en el mercado petroquímico tradicional.

Estas biorrefinerías se fundamentan en el fraccionamiento de material con alto contenido lignocelulósico en corrientes de celulosa (biopolímero de glucosa), hemicelulosa (un biopolímero de azúcares principalmente pentosas) y de lignina

(biolímero de fenoles). Mismos que pueden ser procesados para la obtención de productos químicos, materiales, combustibles, calor o potencia de acuerdo a la Figura 2.4. Actualmente aun se encuentran en etapa de desarrollo y optimización las tecnologías de separación de los materiales lignocelulósicos, a pesar de ello se preveé un futuro prometedor para ésta biorrefinería debido a que la materia prima no compite directamente con los cultivos para usos alimentarios.

Las etapas del proceso se pueden resumir de la siguiente manera: Primero se realiza la extracción de los productos primarios del material lignocelulósico, seguido del fraccionamiento de la biomasa en sus componentes; La siguiente etapa es la hidrólisis de los polisacaridos celulosa y la hemicelulosa a sacáridos. Una vez realizada se lleva a cabo la conversión de la glucosa a compuestos químicos intermedios como el etanol, butanol, ácidos orgánicos, y la xilosa a productos tales como el etanol, xilitol, furfural ambos empleando la fermentación y otras transformaciones químicas convencionales. Y finalmente el empleo de la lignina y otros residuos como combustibles de un gasificador con un ciclo combinado para proveer el calor y la electricidad demandados en la biorrefinería, exportando el exceso hacia la red eléctrica.

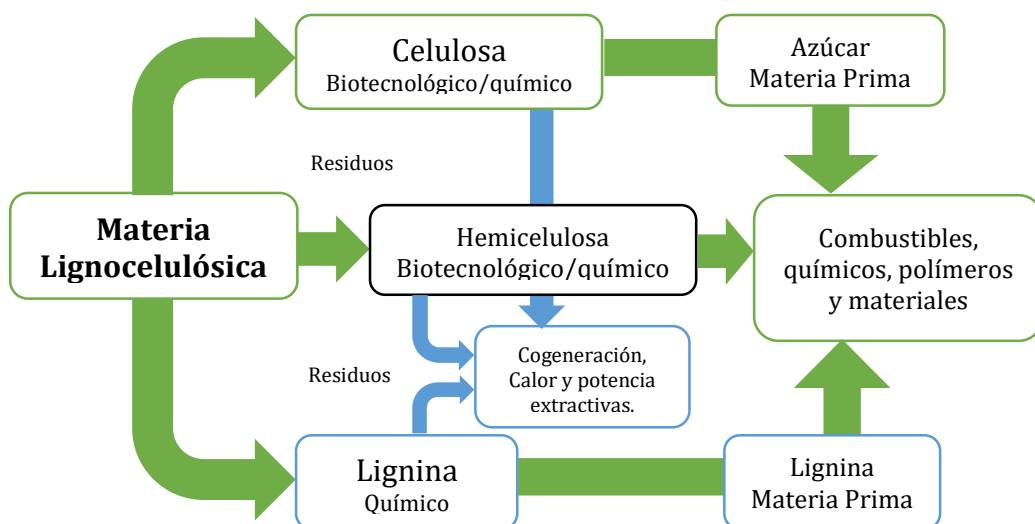


Figura 2.4 Biorrefinería de materia lignocelulósica

2.1.4 Biorrefinerías de Dos Plataformas

Este concepto integra dos plataformas de transformación de la biomasa; la plataforma de azúcar y la plataforma termoquímica como se muestra en la Figura 2.5. La primera se dedica a la producción de azúcares fermentables a partir de materiales

lignocelulósicos mientras que la plataforma termoquímica se emplea para la producción de gas de síntesis y los productos posteriores mediante la gasificación a alta temperatura de la biomasa así como la producción de bio-aceites mediante la pirólisis. La combinación de estas dos plataformas en una refinería integrada provee una gran flexibilidad en cuanto al tipo de biomasa que puede ser alimentada y la cantidad de productos posibles. Ya que esta plataforma incrementa la posibilidad de producción combinada de bioetanol y diesel sintético.

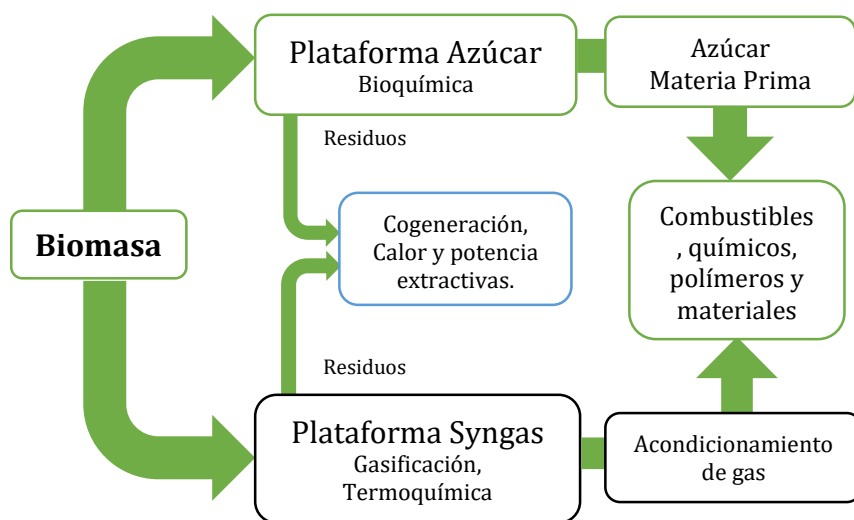


Figura 2. 5 Biorrefinería de dos plataformas

2.1.5 Biorrefinerías Termoquímicas

Son instalaciones basadas en la descomposición por procesos termoquímicos de la biomasa. Se conforman de las siguientes etapas: Pretratamiento (Secado, triturado etc.), alimentación, conversión (gasificación, pirólisis), limpieza y acondicionamiento y producto final. Dentro de los procesos empleados para la conversión el que ha tenido mayor importancia ha sido la gasificación, debido a que permite el aprovechamiento de la biomasa de forma más flexible, puesto que el gas obtenido se compone principalmente de (CO , CO_2 , CH_4 y H_2) y puede emplearse en procesos de producción de electricidad, calor, y biocombustibles de segunda generación para lo cual es necesario que sea acondicionado mediante procesos de limpieza o reacción para obtener la composición necesaria para su uso en los procesos de aprovechamiento.

En la Tabla 2.1 se muestra un resumen de las biorrefinerías que se han descrito anteriormente.

Tabla 2.1 Tipos de Biorrefinerías

Biorrefinería	Biomasa empleada	Productos obtenidos	Tecnologías utilizadas	Fase de desarrollo
Verde	Biomasa húmeda: pastos y cultivos verdes	Combustibles, productos químicos, materiales, polímeros.	Pretratamiento, prensado, fraccionado, separación y digestión.	Planta piloto (en I + D)
De cultivo completo	Cultivos completos incluida la paja de cereales (Trigo, el centeno, el maíz)	Combustibles, productos químicos, materiales, polímeros.	Molido seco o húmedo, conversión bioquímica	Planta piloto
Lignocelulósica	Madera, residuos agrícolas, cultivos energéticos y residuos municipales	Combustibles, productos químicos, materiales, polímeros.	Pretratamiento, hidrólisis química y enzimática, fermentación, separación.	Planta piloto (en I + D)
De dos plataformas	Todo tipo de biomasa	Combustibles, productos químicos, materiales, polímeros.	Combinación de la plataforma azúcar y plataforma de gas de síntesis.	Planta piloto
Termoquímica	Todo tipo de biomasa	Combustibles, productos químicos, materiales, polímeros.	Conversión termoquímica, torrefacción, pirólisis, gasificación, separación de productos, síntesis catalítica.	Planta piloto (en I + D)

La materia prima que se deriva ya sea de animales o vegetales como resultado de un proceso de conversión fotosintético es denominada biomasa (FAO, 2008). En la actualidad la biomasa se considera como la fuente de energía renovable mundial más importante, la cual es pieza clave para mitigar las emisiones de gases efecto invernadero como un sustituto de combustibles fósiles, (Nguyen Le Truong, Leif Gustavsson, 2012) debido a su abundancia, disponibilidad y carácter renovable.

Existe una gran variedad de materias primas que pueden emplearse para fines energéticos su composición de manera general se indica en la Figura 2.6, tales materiales van desde desechos sólidos municipales hasta cultivos energéticos, cuya diferencia entre ellos radica en los diversos rendimientos que ofrecen, esto debido al tipo y especie de materia prima, los métodos de producción empleados y las características climáticas donde son cultivados.

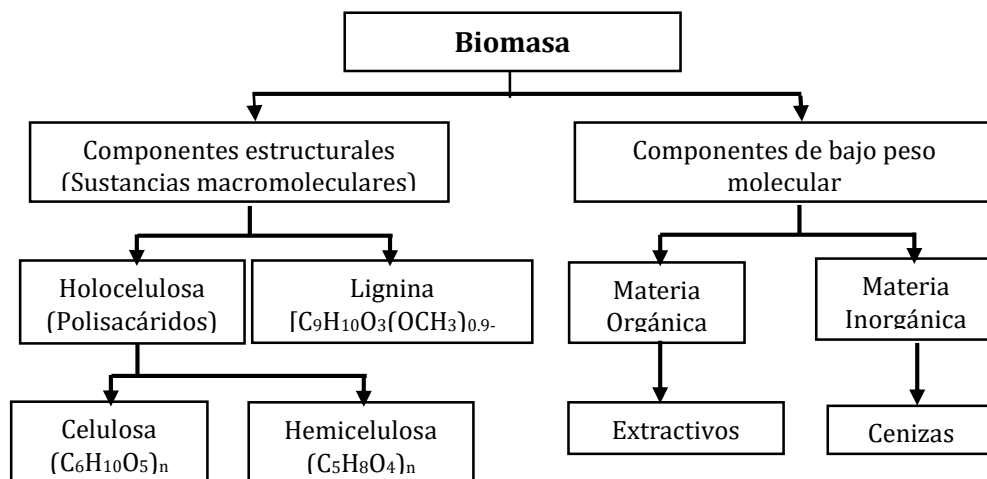


Figura 2.6 Composición de la biomasa

La Tabla 2.2. muestra una clasificación de las materias primas.

Tabla 2.2 Clasificación de materias primas

1ra Generación: Cultivos Alimenticios	2da Generación: Residuos Lignocelulósicos	3ra Generación:
Rastrojo de maíz, palma aceitera, remolacha azucarera, caña de azúcar, sorgo Trigo, paja, pasto varilla, soja, girasol, colza, alfalfa.	Residuos de almidón, biomasa leñosa, residuos de cultivos, fibras, residuos de la cosecha forestal, bagazo, papel, residuos de madera urbanos, residuos orgánicos industriales	Algas: botryococcus cryptocodium, nitzschia sp., phaeodactylum, schizochytrium sp., tetraselmis suecia, pavlovalutheri, scenedesmus ob., spirulina maxima, ankistrodesmus sp., chaetoceros cal., chlorella vulgaris., dunaliella tertiolecta.

- **Materias primas de primera generación:** Son aquellas materias primas de procedencia agrícola destinadas para la alimentación, es decir cultivos básicos tales como maíz, caña de azúcar, trigo. El procesamiento de estas se lleva a cabo generalmente por medio de tecnologías convencionales, ofreciendo la ventaja de un fácil procesamiento y bajas emisiones de gases efecto invernadero. Sin embargo, ocasiona el desvío de los recursos alimenticios hacia la producción de energéticos lo que conlleva a un aumento de precios.

- **Materias primas de segunda generación:** Son todas aquellas materias no alimentarias que incluyen biomasa de tales como, tallos de trigo, rastrojo de maíz, madera, pastos perennes, cultivos energéticos o residuos agroindustriales generados a partir de la recolección o procesamiento de materiales de primera generación, dentro de esta categoría también se encuentran las materias primas que hacen referencia a los cultivos que no requieren un tratamiento especial y no causan peligro a la seguridad alimentaria. Los procesos de producción que emplean estas materias son más complejos que los empleados con materias de primera generación, incluso algunas de las tecnologías empleadas para su procesamiento aún se encuentran en etapa de desarrollo, debido a los procesos previos que se requieren para hacer la liberación de los azúcares presentes en ellas. Su importancia recae en que dichas materias primas requieren menos recursos, desde agua y terrenos hasta fertilizantes y pesticidas para ser producidas, además de que su empleo no compite con la industria alimenticia, ya que además de no ser cultivos alimenticios éstos pueden ser generados en terrenos no agrícolas e incluso pueden servir para recuperar terrenos erosionados.
- **Materias primas de tercera generación:** Dentro de ésta categoría se encuentran los insumos vegetales no alimenticios de crecimiento rápido y con una alta densidad energética almacenada en sus componentes químicos, como lo son las algas cultivadas las cuales por medio de la fotosíntesis oxigénica, acumulan glucógeno como la principal fuente de carbono.

2.2 Agave Tequilana Weber

El agave Tequilana Weber presenta un elevado potencial para emplearse como materia prima en una plataforma de biorrefinería, no sólo debido a su bajo costo y abundancia sino también debido a su origen ya que al pertenecer al género de las agaváceas, presenta una fisiología de metabolismo ácido crasulácea (CAM), lo que le permite bajos requerimientos de agua resultando de esta manera productivo en las regiones semiáridas. Lo anterior se lleva a cabo gracias a que asimilan el carbono en la

noche lo que disminuye el gradiente difusivo de agua en las hojas y mejora la eficiencia del uso de agua. (Nobel, 1994).

Dicha adaptabilidad a climas extremos hace posible su uso integral, con lo cual no sólo se aprovecharía el 67% del territorio nacional que tiene un carácter de árido o semiárido, sino que también se estaría promoviendo y apoyando el desarrollo del sector agropecuario, todo ello evitando la competencia de tierras con cultivos alimenticios y brindando una alternativa para el empleo de los residuos generados por la industria tequilera. Sin embargo, estos no son los únicos beneficios que ofrece emplear plantas con fisiología CAM. Como sabemos en los materiales lignocelulósicos, la lignina es el tercer componente mayoritario con hasta un 30% en peso seco (Somerville, 2007), la cual representa uno de los mayores impedimentos para la liberación de los azúcares, ya que una de sus funciones es proporcionar al xilema la resistencia para soportar tensiones impuestas durante la transpiración. Por lo anterior, la presencia de lignina en estos materiales implica un paso extra para la obtención de los azúcares conocido como pre-tratamiento en el cual se busca romper la estructura de este polímero, actualmente esta etapa del proceso representa uno de los principales costos económicos en el proceso. Incluso, se ha descrito como el segundo costo unitario más elevado de la producción de etanol lignocelulósico precedido solamente por el costo de las materias primas, (Mosier et al., 2005). Sin embargo en plantas CAM como el agave *Tequilana Weber*, la tensión en el xilema es baja debido a que la transpiración también lo es y por lo tanto se requiere menos lignina, lo que nos lleva a tener un costo menor del proceso por lo anterior y gracias a su alto contenido en inulina el agave *Tequilana Weber* es una materia prima potencial para la plataforma.

2.3 Cartera de Productos

Los bioproductos químicos de base para la plataforma bajo estudio son productos sustitutivos o complementarios a los productos petroquímicos, mismos que dado su elevado volumen de producción y costo reducido o por el contrario su bajo volumen de producción y elevado costo, son la principal utilidad del proceso por lo que sirven como intermediarios para la producción de otros compuestos químicos como el bioetanol. La cartera de productos preliminares y las rutas de síntesis contempladas para el desarrollo de la plataforma se muestra a continuación.

2.3.1 Etanol

El etanol es un alcohol, que independientemente de su origen es un buen combustible. En la actualidad el bioetanol es el biocombustible más empleado como carburante o como aditivo debido a su elevado contenido de oxígeno, lo que permite una mejor oxidación de la gasolina y reducir las emisiones de monóxido de carbono, compuestos aromáticos y N_xO_x . Aunado a ello si éste se origina del procesamiento de material lignocelulósico, se logra una oxidación más limpia debido a que contiene una cantidad mínima de azufre disminuyendo de esta forma las emisiones de SO_2 a la atmósfera.

La complejidad de su proceso de producción depende de la materia prima empleada, de esta manera, el espectro de tecnologías diseñadas e implementadas va desde la simple conversión de los azúcares por la fermentación, a la conversión de múltiples etapas de la materia lignocelulósica en etanol (Sánchez y Cardona, 2008). La Tabla 2.3 indica los métodos de pretratamiento de la biomasa lignocelulósica para la producción de bioetanol. Sin duda, la transformación bioquímica de biomasa hacia combustibles está representada casi en su totalidad por la fermentación.

Existe una gran cantidad de información reportada que describe la tecnología de procesamiento, estructura de costo, balances de energía así como investigaciones que se han realizado en estos campos durante los últimos años, como el estudio desarrollado por (Sánchez y Cardona, 2008), donde se analizan las diferentes tecnologías para la producción de etanol a partir de diversas materias primas. Pero el interés por el etanol va más allá de su empleo como carburante pues la tecnología desarrollada recientemente y la asociación de estrategias comerciales han posicionado al etanol como una materia prima para la industria química mejorando potencialmente su plataforma, ya que el etanol y los alcoholes relacionados (propanol, butanol) son de interés como precursores hacia las correspondientes oleofinas vía deshidratación, proporcionando una interfaz directa entre la biorrefinería y la infraestructura de conversión de la industria petroquímica. (Petersen et al., 2010)

Tabla 2.3 Métodos de pretratamiento de la biomasa lignocelulósica para la producción de bioetanol

Métodos de pretratamiento de la biomasa lignocelulósica para la producción de bioetanol				
Métodos	Procedimiento/Agentes	Observaciones	Ejemplos	Referencias
Métodos Físicos				
Trituración Mecánica	Astillado, rectificado y fresado	Fresado: vibratorio molino de bolas (tamaño final: 0,2-2 mm), un cuchillo o un molino de martillo (tamaño final: 3 -6 mm)	Aserrín de álamo, pino, bagazo, paja de trigo, paja de algodón, heno, de cacahuete	(Alvo y Belkacemi, 1997) (Papatheofanous et al., 1998) (Sun, Y., Cheng, J., 2002)
Pirolisis	T>300°C después enfriamiento y condensado	Formación de productos volátiles y residuos de carbón puede sufrir leves hidrólisis de ácido diluido a (H ₂ SO ₄ 1 N, 2,5 h, T = 97 ° C) produce del 80-85% de azúcares reductores (> 50% de glucosa) Se puede llevar a cabo bajo vacío (400 ° C, p = 1 mm de Hg, 20 min)	Aserrín de álamo	(Khiyami et al., 2005) (Sun, Y., Cheng, J., 2002) (Yu y Zhang, 2003)
Métodos Fisicoquímicos				
Explosión de vapor	Vapor saturado a 160-290°C p=0.69-4.85 Mpa durante unos minutos, después la descompresión a 1 atm de presión	Se puede manejar alta reducción de tamaño de las cargas de sólidos con el aporte de energía más bajo en comparación con la trituración 80-100% de hidrólisis de hemicelulosa, la destrucción de una porción de la fracción de xilano, 45-65% de recuperación de xilosa.	Bagazo, rastrojo de maíz, paja de trigo, centeno paja, cáscaras de arroz	(Ballesteros et al., 2001), (Belkacemi et al., 1997), (De Bari et al., 2002) (Sun, Y., Cheng, J., 2002)
Agua caliente (LHW)	Agua caliente presurizada p>5MPa, T=170-230°C, 1-46min, con <20% de sólidos	La lignina no se solubiliza, pero se redistribuye 80-100% de hidrólisis de hemicelulosa, la recuperación de xilosa 88-98%,> 50% oligómeros de baja o nula formación de inhibidores de la despolimerización de celulosa se produce en determinados grados. La conversión de celulosa además> 90%. Solubilización parcial de la lignina (20-50%)	Pasto	(Ballesteros et al., 2002b), (Koegel et al., 1999) (Laser et al., 2002) (Lynd et al., 2002) (Negro et al., 2003) (Ogier et al., 1999)
Explosión de fibra de amoníaco (AFEX)	1-2 kg de amoníaco / kg de biomasa seca, 90 ° C, 30 min, p = 1.12 a 1.36 Mpa	Se requiere la recuperación de amonio de 0-60% de hidrólisis de hemicelulosa en dependencia de la humedad,> 90% oligómeros, no hay formación de inhibidores, y la despolimerización de la celulosa ocurre a diversos grados.	Aserrín de álamo	(Dale et al., 1996), (Lynd et al., 2002) (Sun, Y., Cheng, J., 2002)
Explosión de CO ₂	4 kg de fibra CO ₂ /kg, p = 5.62 MPa	No hay formación de inhibidores, además la conversión de la celulosa puede ser >75%	Bagazo	(Sun, Y., Cheng, J., 2002)

Métodos Químicos				
Ozonólisis	El ozono en cuarto a temperatura y presión	No hay formación de inhibidores, además la conversión de la celulosa puede ser >57% y hay degradación de lignina.	Maderas Duras	(Sun, Y., Cheng, J., 2002)
Hidrólisis con ácido diluido	0.75–5% H ₂ SO ₄ , HCl, o HNO ₃ , P=1MPa, procesos continuo para bajo contenido de sólidos (5-10wt% seco del sustrato/mezcla), T=160-200°C, Proceso semicontinuo para alto contenido de sólidos (10-40 %wt seca sustrato/mezcla), T=120-160°C	Se requiere la neutralización del pH que genera yeso como residuo 80-100%, la hidrólisis de la hemicelulosa y 75-90% de recuperación de xilosa. La celulosa se despolimeriza y la lignina no solubiliza pero se distribuye.	Bagazo, rastrojo de maíz, pajas con bajo contenido de lignina (10-18%), hojas de caña	(Hamelinck et al., 2005) (Lynd et al., 2002) (Martínez et al., 2000) (Rodríguez-Chong et al., 2004) (Saha et al., 2005a)
Hidrólisis con ácido concentrado	10–30% H ₂ SO ₄ , 170–190 °C, 1:1,6 relación sólido- líquido 21-60% ácido peracético, sistema de tipo silo	Se requiere recuperación del ácido, el tiempo de residencia es mejor comparado con la de la hidrólisis ácida diluida, el ácido peracético provoca la oxidación de la lignina.	Bagazo	(Cuzens y Miller, 1997) (Teixeira et al., 1999a)
Hidrólisis alcalina	NaOH diluido, 24 h, 60°C; Ca (OH) ₂ , 4h, 120°C; se puede complementar mediante la adición de H ₂ O ₂ (0.5 a 2.15 vol.%) en la temperatura más baja (35 °C)	Los costos del reactor son más bajos comparados con los del pretratamiento ácido, la hidrólisis de la hemicelulosa es >50%, la recuperación de la xilosa es del 60-75%, baja formación además la conversión de celulosa puede ser > 65% con un 24-55% de eliminación de la lignina de la madera dura, menor para la madera blanda	Rastrojo de maíz, paja húmeda	(Hari Krishna et al., 1998) (Lynd et al., 2002) (Saha et al., 2005a) (Hamelinck et al., 2005) (Teixeira et al., 1999a)
Deslignificación oxidativa	Peroxidasa y 2% de H ₂ O ₂ , 20°C, durante 8h	Casi toda la hemicelulosa se solubiliza, además la conversión de celulosa puede ser 95% con un 50% de solubilización de la lignina	Aserrín de álamo, mezcla de maderas duras.	(Sun, Y., Cheng, J., 2002)
Oxidación húmeda	Oxígeno a 1.2 MPa, 195 °C, 15 min; adición de agua y pequeñas cantidades de Na ₂ CO ₃ o H ₂ SO ₄	Solubilización de la mayor parte de hemicelulosas, formación de inhibidores, degradación de lignina	Rastrojo de maíz, paja húmeda	(Bjerre et al., 1996) (Varga et al., 2004)
Proceso organosolv	Solventes orgánicos (metanol, etanol, acetona, etileno, glicol, trietilenglicol) o sus mezclas con 1% de H ₂ SO ₄ o HCl; 185-198°C, 30-60 min, pH=2.0-3.4	Se requiere la recuperación de solvente, casi toda la lignina solubiliza, altos rendimientos de xilosa, existe casi una hidrólisis total de la hemicelulosa	Rastrojo de maíz, paja húmeda	(Lynd et al., 2002) (Pan et al., 2005) (Rezzoug y Capart, 1996) (Sun, Y., Cheng, J., 2002)

Tomada de (Sánchez y Cardona, 2008)

2.3.2 Furanos

La deshidratación de azúcares de 5 y 6 carbonos para obtener furanos es una transformación muy conocida para la preparación de furfural e hidroximetilfurfural (HMF), anteriormente estos componentes presentaron un mercado estático debido a problemas para alcanzar la conversión selectiva. (Petersen et al., 2010) Sin embargo, el desarrollo de la química catalítica y los avances tecnológicos han permitido el desarrollo de nuevos métodos para la deshidratación de azúcares mejorando con ello su potencial como plataforma de químicos en biorefinerías. (James et al., 2010)

2.3.3 Furfural

El furfural es un aldehído aromático empleado para la fabricación de plásticos y como base química de herbicidas, fungicidas e insecticidas. La xilosa es el material de partida convencional para la producción de furfural, en donde el tratamiento de la xilosa en una mezcla de tolueno-agua a 160°C empleando catalizadores de zirconia modificada da una selectividad del 45% hacia furfural con una conversión del 95%. Catalizadores como el titanato y niobato, así como los catalizadores de heteropoliácido en sílice y catalizadores de silicato de niobio han sido investigados, reportando una selectividad moderada para la deshidratación, consistente con el bajo rendimiento/selectividad normalmente observado para la conversión de xilosa en furfural. Sin embargo, la deshidratación por medio de sílice micro-mesoporosa funcionalizada con grupos de ácido sulfónico reporta una selectividad del 82% al furfural a la conversión del 91%. (Dias et al., 2007)

2.3.4 Hidroximetilfurfural

El hidroximetilfurfural ha despertado interés en los últimos años por dos aspectos, el primero de ellos debido a que es precursor para la generación de derivados poliméricos y el segundo para la obtención de biocombustibles de estructura furánica. Ya que mediante un proceso de hidrogenólisis, sobre catalizadores de Cu-Ru/C, a temperaturas que oscilan entre 220°C y 240°C el 5-hidroximetilfurfural produce 2,5 dimetilfurano, compuesto potencial para emplearse como biocombustible, puesto que la energía

contenida en él es alrededor de 31,5MJ/L, similar a la energía contenida en la gasolina comercial que es de 35MJ/L y un 40% superior a la energía contenida en el etanol que bordea los 23MJ/L. Sin embargo, esto aún se encuentra en investigación. Otro de los usos del 5-hidroximetilfurfural consiste en la producción del ácido 2,5-furandicarboxílico, el cual se ha propuesto como un sustituto del ácido tereftálico en la producción de poliésteres, de allí la importancia de la síntesis de este compuesto. En cuanto a las rutas de reacción los azúcares C_6 se convierten en HMF por medio de la deshidratación, siendo la fructosa la que se emplea principalmente como materia prima para ello. El HMF resulta reactivo y puede someterse a la conversión de ácido fórmico y levulínico posterior a su formación, lo anterior lleva a mezclas de productos con rendimientos modestos. Sin embargo, es posible lograr rendimientos más altos empleando medios de líquidos iónicos.

La deshidratación de la fructosa en cloruro de metilo imadizolium da un rendimiento del 92% de HMF. Un informe reciente describe la conversión de glucosa en HMF con un rendimiento del 70% usando un catalizador de $CrCl_2$ en 1-etil-3-cloruro metilimadazolium. Debido a que se piensa que el $CrCl_2$ promueve la isomerización de la glucosa a la forma furanoide de fructosa, lo que conduce a un intermedio más susceptibles a la deshidratación

La separación de la HMF del líquido iónico es difícil puesto que requiere de una extracción continua del medio de reacción, una alternativa para ello es emplear cloruro de colina/ácido cítrico como el medio líquido iónico para dar rendimientos de 90% a 80 °C. de HMF (Hu et al., 2008). El proceso podría llevarse a cabo en un sistema líquido/EtOAc iónica bifásica para lograr la extracción de 70% de HMF en 20 min.

Mientras que la fructosa en una mezcla acetona-agua o metanol-agua, convierte en HMF en un 77 y 78% de selectividad con una conversión de 98 y 99%, respectivamente. Por otro lado emplear DMSO ofrece ventajas para la deshidratación de la fructosa, ya que elimina la descomposición del HMF hacia los ácidos levulínico y fórmico, pero dificulta su separación. Por lo que para reducir al mínimo el uso de DMSO, primero se deshidrata la fructosa en una mezcla 70/30 de acetona-DMSO con una resina de iones fuertemente ácida para dar casi el 90% de rendimiento de HMF después de 20 min. (Qi et al., 2008)

2.3.5 Ácido Furan 2-5 Dicarboxílico Y Diformilfurano

El ácido furan -2-5 dicarboxílico (FDCA) ha sido sugerido como un importante bloque de construcción debido a que puede sustituir al ácido tereftálico en la producción de poliésteres. Han sido reportadas varias rutas para la producción de FDCA todas ellas vía oxidación de HMF con aire sobre diversos catalizadores (Verdeguer et al., 1993).

La oxidación de HMF en condiciones fuertemente alcalinas sobre un catalizador de Pt / Pb da formación cuantitativa de FDCA con un 99% de selectividad en dos horas, la oxidación del HMF también se ha llevado a cabo empleando catalizadores de bromuro con metales convencionales como (Co, Mn, Zr) utilizados para la oxidación de para-xileno para producir ácido tereftálico, que dependiendo de las condiciones de operación se puede aislar 2-5 diformilfurano o FDCA en 57% y 60% de rendimiento respectivamente. Mientras que empleando catalizadores de fosfato de vanadilo en DMSO convierten la fructosa a FDCA con un 97% de selectividad con una conversión de 84%. (Carlini et al., 2005)

2.3.6 Glicerol

El glicerol es un material particularmente importante gracias a su disponibilidad y a que presenta un gran potencial para convertirse en un bloque de construcción principal para plataformas de biorefinería. Actualmente, el glicerol ya no representa un beneficio significativo para la industria de biodiesel debido a su bajo precio como consecuencia del crecimiento del mercado de biodiesel. Por ejemplo, la producción de glicerol incrementó un 400% entre el 2004 y 2006, y su precio se redujo de casi 10 veces (Posada y Cardona, 2010). Por lo tanto, la explotación económica de glicerol como materia prima para su transformación a los productos de valor añadido parece económicamente necesaria. (Posada et al., 2012).

El glicerol puede ser transformado en productos de valor añadido por oxidación, reducción, descomposición, la gasificación y la pirolisis.

Proceso De Reducción Del Glicerol

La reducción del glicerol genera principalmente 1,2-propilenglicol, 1,3-propilenglicol, etilenglicol y algunos subproductos como el ácido láctico, acetol, acroleína. Además de los productos de degradación como el propanol, metanol, metano y dióxido de carbono (Dasari et al., 2005). Esta reacción utiliza diferentes catalizadores tales como el cobre, zinc, rutenio, cobalto, magnesio, molibdeno, níquel, paladio y platino. (Lahr, 2005) Y una amplia gama de presiones (2000-5000 psi) y temperaturas de (200-350°C) se han reportado (Casale y Gomez, 1994). Sin embargo, las más altas selectividades a propilenglicol se han reportado a partir de catalizadores de cobre, que también exhiben selectividades bajas para el etilenglicol y otro tipo de degradación por productos. (Dasari et al., 2005).

(Suppes et. al., 2005), ha reportado una hidrogenólisis selectiva de glicerol a propilenglicol, por reducción a 200 psi y 200°C sobre un catalizador de cromito de cobre obteniendo selectividades de casi el 90% con un 65% de conversión, el mecanismo sugiere la deshidratación inicial del glicerol a acetol, seguido de la reducción selectiva del grupo carbonilo además de que ofrece control del producto. (Chiu et al., 2006)

Proceso De Deshidratación De Glicerol

La deshidratación catalítica y térmica, proporciona varios derivados de acuerdo a las condiciones empleadas, la acroleína se produce con una selectividad del 86% y selectividad 70% de conversión por tratamiento de glicerol en agua caliente comprimido durante 8s en condiciones supercríticas en presencia de promotores H_2SO_4 o $Zn(SO_4)_2$, la deshidratación también se ha llevado a cabo en la fase gaseosa soportado en catalizadores ácidos con una selectividad del 65% al 100% de conversión con más del 15% en peso de catalizador WO_3/ZrO_2 . (Tsukuda et al., 2007)

Carbonato de Glicerol

El carbonato de glicerol ofrece interesantes oportunidades para la industria química, ya que se puede preparar directamente y con alto rendimiento a partir de glicerol. El carbonato de glicerol ha sido investigado como un componente en las membranas de separación de gas, foams de poliuretano y tensoactivos (UK. Eur. Patente nº EP, 419114., 1991), así como reactivo no volátil disolvente, como componente en recubrimientos, y como una fuente nueva de polímeros hiper-ramificada. Glicerol carbonato podría

reemplazar el carbonato de dimetilo en la producción de policarbonatos verdes y poliuretanos, su preparación se realiza mediante la reacción de glicerol con urea a 120°C en dietilenglicol durante 24 h (rendimiento 58%) o por medio del tratamiento de glicerol con etileno o carbonato de propileno. (Fr. Eur. Patente n° EP0739888, 1996)

2.3.7 Epiclorhidrina

Actualmente se han investigado rutas de síntesis de la epiclorhidrina a partir de glicerol, sin embargo, las rutas tradicionales para la obtención de epiclorhidrina e hidroxiclorina de propileno proceden a través de 1,3-dicloro-2-propanol como un producto intermedio el cual es tratado con una base para formar epiclorhidrina (Weissermel y Arpe, 2003). Este proceso también forma el isómero 1,2-dicloro, que es menos reactivo. En contraste, el glicerol forma el 1,3-isómero con alta selectividad, por lo que es un material de partida viable para epiclorhidrina. La cinética y el mecanismo de esta reacción han sido examinadas.

La reacción de glicerol con 2 equivalentes de HCl en la presencia de un catalizador de ácido carboxílico (generalmente HOAc) forma 1,3 dicloro-2-propanol y cantidades muy pequeñas de la 1,2-isómero. El tratamiento adicional con la base induce el cierre del anillo y la eliminación de un solo equivalente de NaCl. La secuencia de reacción ofrece varias ventajas sobre la ruta practicado comercialmente a través hidroclicación propileno, en particular la mejora regio-selectividad de la etapa de cloración, la reducción de la formación de subproductos y una disminución en los residuos clorado de 2 equivalentes a uno. En condiciones óptimas, el glicerol es clorado al 1,3-isómero con un rendimiento del 93%. (Bell et al., 2008)

2.3.8 Biohidrocarburos

El concepto de biohidrocarburos se aplica a los hidrocarburos que resultan de la producción bioquímica de una biorrefinería, tales procesos han sido desarrollados durante los últimos años, permitiendo con ello la expansión de la biorrefinería, su importancia radica en que proporcionan un ascenso de la industria de la biorefinería respecto a la industria petroquímica existente. (Petersen et al., 2010)

2.3.9 Isopreno

El isopreno es un hidrocarburo de un alto valor agregado con un mercado mundial de \$1-2 billones. El cual da lugar a la formación de terpenos mediante su polimerización, es empleado industrialmente para la producción de hule sintético muy similar al natural, hule butilado, y como copolímero en la producción de elastómeros sintéticos. Su precursor inmediato de origen natural es el difosfato de isopentilo (IPPP). Se han descrito dos rutas de biosíntesis del (IPP), empleando bacterias eucariotas y arqueas por vía mevalonato, aunque en ciertas bacterias un camino alternativo es seguido a través del metileritritol fosfato. (Kuzuyama, 2002)

2.3.10 Ácidos Orgánicos

Éstos constituyen una fracción significativa de los componentes disponibles en un número mínimo de pasos a partir de una biorrefinería como plataforma química, los ácidos seleccionados para la cartera preliminar se describen a continuación:

Ácido Láctico

El ácido láctico se ha sugerido como un producto químico de plataforma para la producción de productos químicos intermedios. Ya que mediante la esterificación forma ésteres de lactato, que resultan de interés para emplearse como nuevos solventes verdes; Por otro lado, la reducción catalítica del ácido láctico conduce a propilenglicol, el cual puede ser deshidratado para obtener óxido de propileno. Sin embargo, el ácido láctico puede ser deshidratado para dar lugar al ácido acrílico y ésteres, pero en la práctica esta conversión presenta bajos rendimientos. El ácido láctico es un producto de base biológica reconocido, se produce de manera comercial a partir de la fermentación de glucosa por medio de microorganismos como el *Lactobacillus delbruecki*, así como de diferentes fuentes de biomasa. (Datta y Henry, 2006)

La fermentación que se lleva a cabo de manera comercial tiene un rendimiento aproximado del 90% de lactato de calcio basado en la glucosa alimentada, la cual es neutralizada para dar lugar al ácido láctico puro, dicha neutralización produce alrededor de 1 tonelada de CaSO_4 por cada tonelada de ácido láctico lo que da lugar a un problema

de eliminación de residuos. En la operación comercial, existen diversas alternativas tecnológicas para la separación de estos compuestos, basadas en la desalinización y la electrodiálisis. Recientemente estudios de especies de levadura tales como *pichia stipitis* han reportado que éstas logran fermentar la xilosa a lactato, lo cual ofrece la posibilidad de convertir azúcares lignocelulósicos a químicos de valor agregado y realizar la fermentación a pH bajos. (Ilmén et al., 2007)

Ácido Succínico

Éste ácido ha sido investigado ampliamente como bloque de construcción de biorrefinería, la fermentación hacia éste ácido se lleva a cabo por medio del organismo *anaerobiospirillum succiniciproducens* y tres fases continuas de recirculación celular en un bioreactor que producen alrededor de 83 g/L de ácido succínico. Las investigaciones recientes indican que empleando *mannheimia succiniproducens* se logran elevados rendimientos de ácido succínico y fórmico marcando con ello un mercado potencial (Meynial-Salles et al., 2008). Además el ácido succínico puede dar lugar a precursores de productos químicos conocidos como 1,4-butanodiol, tetrahidrofurano, g-butirolactona o diversos derivados de pirrolidinona.

Ácido 3-Hidroxipropanoico Y 3-Hidroxipropionaldehído

El glicerol se convierte en 3-hidroxipropionaldehído (3-HPA) vía fermentación, aunque la investigación sobre 3-HPA aún se encuentra en desarrollo, este compuesto es de interés como componente central en una red de varios productos de biorrefinería de gran volumen. La bioproducción de HPA sufre de inhibición del producto debido a su toxicidad, nuevos procesos median sus efectos tóxicos, incluyendo los productos de eliminación durante la fermentación, como la conversión de 3-HPA en su derivado semicarbácida in situ después de la fermentación con Neumonía Klebsellia, o por medio de Lactobacillus reuteri. (Vancauwenberge et al., 1990)

En solución acuosa, de L. reuteri exhibe una mayor tolerancia hacia la 3-HPA a diferencia de otros organismos y convierte el glicerol a reuterina, que es una mezcla en equilibrio de 3-HPA, el hidrato de 3-HPA, y el 3-HPA dímero empleada como un antimicrobiano natural. Las propiedades antimicrobianas de la reuterina se han utilizado en la industria alimentaria para inhibir el crecimiento de Listeria o E. coli en la carne y productos lácteos. De tal manera que el uso en gran escala de 3-HPA sería el resultado de

la combinación del elevado rendimiento de 3-HPA a partir de *L. reuteri* o de otros procesos convencionales como la hidrogenación catalítica para dar 1,3-propanodiol. Además el 3-HPA es un precursor de la acroleína y ácido acrílico, para este último los procesos aún no se encuentran establecidos. Pero el 3-HPA es también un precursor de ácido 3-hidroxipropanoico, el cual se ha observado que por deshidratación catalítica da lugar a la formación de ácido 3-hidroxipropiónicos, ácido acrílico y ésteres de acrilato. (Vollenweider y Lacroix, 2004)

Ácido Levulínico

Es un compuesto de interés como un bloque primario de una plataforma química de biorrefinería, debido a sus relativamente altos rendimientos de producción a partir de tratamientos ácidos de azúcares de seis carbonos. Sin embargo, su aislamiento y purificación pueden ser complicados por la presencia de materiales insolubles. Se han reportado estudios de cinéticas de formación del ácido levulínico a partir de azúcares monoméricos y de celulosa.

La formación de ácido levulínico se lleva a cabo por la pérdida inicial de agua para formar HMF como un intermedio, la adición de agua al HMF induce la ruptura del anillo para formar ácido levulínico y un equivalente de ácido fórmico, dicho proceso también conduce a la formación de huminas insolubles del azúcar de partida o al intermediario HMF. Estudios sugieren que las condiciones ideales para la formación de ácido levulínico a partir de la glucosa se obtienen con soluciones diluidas de azúcar y elevadas concentraciones de ácido. La producción de ácido levulínico a partir de materias primas lignocelulósicas ya ha sido reportada en estudios donde se muestra una buena concordancia entre las tasas observadas experimentalmente y los modelos cinéticos establecidos, dando un rendimiento molar del 53% de ácido levulínico. (Girisuta y Heeres, 2006)

2.3.11 Xilitol

El xilitol es un endulzante que ha tomado fuerza en los últimos años gracias a sus propiedades anticarcinogénicas, su bajo poder calórico y calor negativo de disolución (Rodríguez-Chong A, 2004), (Parajó, 1998). Se prepara comercialmente mediante

hidrogenación catalítica de la xilosa, pero varias rutas bioquímicas se han investigado también. Aunque la reducción bioquímica no es competitiva económicamente con la reducción química, a partir de ellas surge un importante opción para utilizar la hemicelulosa de la biomasa en bruto hidrolizada (Gámez, 2006), (Rodríguez, 1998), como punto de partida para la producción de xilitol, en lugar de emplear xilosa aislada y purificada. La conversión química implica la cristalización e hidrogenación de la xilosa y la posterior cristalización e hidrogenación de la xilosa (Peng, 2009), (Ebringerova & Heinze, 2000). Mientras que la conversión biotecnológica se realiza mediante la fermentación de la xilosa usando microorganismos como la *Candida guilliermondii* FTI 20037 (Gurgel, 1998) o *engineered saccharomyces cerevisiae* siendo la *candida* un consumidor natural de xilosa que mantiene el equilibrio óxido-reducción necesario para obtener un alto rendimiento de la producción de xilitol.

2.3.12 Sorbitol

El sorbitol al igual que el xilitol es empleado para otorgar dulzura a productos alimenticios, posee un 60% del poder edulcorante de la sacarosa y un tercio menos de calorías, su producción bioquímica ha sido estudiada a pesar de que la producción química se encuentra bien establecida, esto debido a que existen una gran cantidad de rutas bioquímicas para su obtención principalmente por medio de la fermentación empleando *zymomonas mobilis*. La producción de sorbitol a partir de sacarosa o mezclas de fructosa y glucosa da lugar a la formación de ácido glucónico como co-producto en rendimientos casi cuantitativos con el sorbitol.

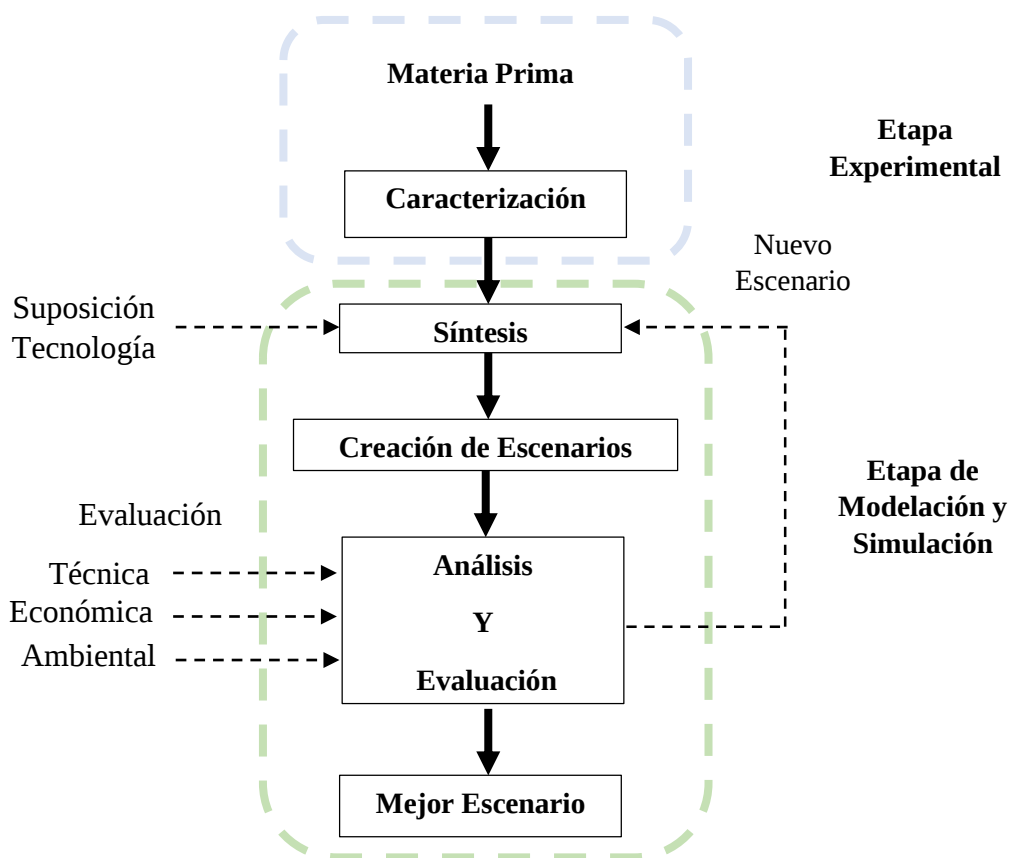
Una ruta con una conversión más eficiente se reporta mediante el empleo de *E. lactobacillus plantarum* a partir de la glucosa para obtener un 97% del rendimiento teórico de sorbitol. Con lo cual los alcoholes a partir de azúcares resultan productos intermedios prometedores para la producción de hidrocarburos. (Ladero et al., 2007)

2.3.13 Combustibles Sólidos

Los combustibles sólidos son una fuente de energía renovable calórica y eléctrica, están compuestos por lo general de biomasa proveniente de residuos agrícolas, forestales y subproductos de la industria maderera e incluso a partir de mezclas conocidas como

pellets de biomasa mixta (MBP). Los pellets de madera son los que se encuentran comercializados actualmente en gran parte de Europa, las características de éstos varían de acuerdo a la especie, composición y humedad ya que el poder calórico depende de éstos parámetros.

La tecnología y el proceso de producción de estos combustibles es relativamente un proceso mecánico simple, el cual depende de la materia prima pero que generalmente incluye los siguientes pasos: Recepción de la materia prima, cribado, molienda, secado, pelletización, enfriamiento, tamizado y envasado. El orden del pre-procesamiento de secado y molienda puede variar, pero una vez seca la materia prima ésta es forzada a través de una prensa bajo presiones elevadas para crear la pastilla o briqueta (V. Karkania, 2011). De tal manera que los pellets o briquetas de biomasa son competitivos contra los combustibles de petróleo, gas natural y electricidad, no sólo por el bajo costo, sino también por la facilidad en el uso y almacenamiento.



Esta última etapa no cuenta con un diseño experimental puesto que se basa en resultados reportados en material de referencia y se fundamenta en el desarrollo de las etapas que se describen a continuación Figura 3.2



Figura 3.2 Etapas de modelamiento y simulación

Etapa de Prediseño

En esta etapa se llevó a cabo la definición de la plataforma, para lo cual se realizaron las siguientes actividades: la especificación de las propiedades fisicoquímicas de la materia prima así como la definición de la cartera de productos conforme al estudio (Petersen et al., 2010).

Etapa de Modelación

La etapa de modelación tiene como objetivo realizar la síntesis del diagrama de flujo de los procesos evaluados, para ello se definieron las rutas de reacción de cada uno de los productos empleando información reportada en la literatura. Lo cual permitió modelar los reactores a partir de cinéticas y los sistemas de separación.

Etapa de Análisis

En ella se planteó la solución de los procesos por medio de la simulación y el análisis de respuestas. Lo que permitió determinar el proceso más rentable económicamente y el menos contaminante.

3.1 Materia Prima

Para la realización del presente estudio se empleó bagazo de agave Tequilana Weber de 8 años de edad, procedente de la Procesadora de tequila Ex hacienda Zacapendo S.P.R. de R.L. localizada en Indaparapeo Michoacán. Para la obtención del bagazo, la piña de agave fue sometida a un proceso de cocción a 100°C durante 32 h (Lopez, 2003), y posteriormente llevada a un proceso de desgarramiento y prensado donde se extrajeron los jugos destinados a la producción de tequila.

3.2 Metodología Experimental

La caracterización fisicoquímica del bagazo se llevó a cabo por triplicado, el secado de la materia prima se realizó en un horno a 45°C durante 24 h hasta obtener un peso constante. Una vez seco el material se realizó la molienda del mismo hasta un tamaño de partícula malla 40 (0.4 mm) (Jin et al., 2011) empleando un molino de hojas (Thomas Model 4 Wiley® Mill).

3.2.1 Determinación de Humedad

El contenido de humedad se determinó por medio de una balanza de humedad (MOC-120H Shimadzu) a 105°C, para ello se utilizó entre 0.5-0.6 g de bagazo de agave.

3.2.2 Determinación de Extractivos

El contenido de extractivos fue determinado por medio de una mezcla de etanol-agua, de acuerdo a la metodología reportada por el Laboratorio Nacional de Energía Renovable (NREL/TP-510-42619), (A. Sluiter, 2008). Los reactivos y materiales utilizados se enlistan a continuación:

Tabla 3.1 Materiales y Reactivos para la determinación de Extractivos

Reactivos	Materiales
Etanol grado normal	Extractor Soxhlet de 500 ml
Agua Destilada	Balanza Analítica
Mezcla Etanol: Agua	Crisol
	Dedales
	Desecador
	Horno de Vacío

Procedimiento

Los dedales y crisoles se ponen en el horno de vacío a una temperatura de máximo 45°C durante 24 horas o hasta un peso constante, luego se dejan enfriar en un desecador. Se pesan de 2-4 g (P_m) de la muestra seca y molida y se colocan dentro del dedal de extracción.

El dedal es introducido en el equipo de extracción Soxhlet con 150 ml de una mezcla de alcohol-agua (1:2 v/v), (la recirculación de vapor debe ser ajustada de forma que el solvente pase 6 veces por hora). El proceso se lleva a cabo por 24 horas (el solvente debe haber reducido su volumen a 20 o 25 ml). El material sólido resultante se lleva a un crisol, lavándolo con volúmenes pequeños de solvente fresco. Se lleva a secar en un horno a vacío a una temperatura de 105 °C y finalmente se pesa la muestra resultante en el crisol.

Los cálculos realizados para la determinación del contenido porcentual se rigen por la expresión

$$\% \text{ Extractivos} = \frac{P_e - P_{rs}}{P_m} * 100 \quad (3.1)$$

Dónde:

P_e : Peso seco del extracto.

P_{rs} : Peso seco del residuo del solvente, es necesario anteriormente hacer una medida del peso seco que deja como residuo el solvente.

P_m : Peso de la muestra seca inicial.

3.2.3 Determinación de Cenizas

El contenido de ceniza fue determinado por medio de la ignición total de las muestras a 575°C durante un periodo de 3 a 5 h para poder alcanzar la incineración de todo el carbono. Conforme a la metodología propuesta por el Laboratorio de Energía Renovable (NREL/TP-510-42622), (Sluiter et al., 2008; Hames, et al., 2008).

Tabla 3.2 Materiales para la Determinación de Cenizas

Materiales
Crisol de platino o de sílica
Mufla
Balanza Analítica
Desecador

Procedimiento

Se toman 10 mg de la muestra molida a malla 40 y libre de humedad para su incineración. Para ello la muestra se debe secar a 105 °C hasta obtener peso constante. Registrar el peso del crisol vacío, posteriormente se coloca la muestra en el crisol y se cubre para su posterior incineración hasta que se llegue a un peso constante a una temperatura de 575°C. Luego de incinerado dejar que se enfríe lentamente y ponerlo dentro de un desecador, cuando el crisol esté a temperatura ambiente pesar el crisol con la tapa en la balanza analítica y determinar el porcentaje de cenizas, con la siguiente expresión.

$$\% \text{ Cenizas} = \frac{P_{mc} - P_c}{P_m} * 100 \quad (3.2)$$

Dónde:

P_{mc} : Peso de la muestra más el crisol.

P_c : Peso seco del crisol.

P_m : Peso de la muestra seca inicial.

3.2.4 Determinación de Lignina

El método empleado corresponde a la norma TAPPI T222 os-74, ((T-222-om-02)., 2011) . El cual permite obtener una medida cuantitativa de la lignina existente en la muestra.

Tabla 3.3 Materiales para la Determinación de Lignina

Reactivos	Materiales
Ácido Sulfúrico al 72 %(p/p)	Autoclave
Agua Destilada	Placa Calefactora con Agitador
	Vaso de Precipitados
	Horno

Procedimiento

Se toman como muestra 200 mg del material libre de extractivos, y se agregan 2 ml de H_2SO_4 al 72% (p/p), se mezcla durante una hora a una temperatura de 30°C. Pasado ese tiempo se agregan, 56 ml de agua destilada para lograr que la concentración del ácido disminuya hasta 4 % (p/p). Finalmente, la solución es autoclavada a 121°C y 15 psi durante una hora. Posteriormente se filtra y lava el residuo con agua destilada, una vez realizados los lavados se seca a una temperatura de 105°C hasta tener un peso constante, dicho peso corresponde a la cantidad de lignina ácido insoluble.

$$Lignina\ ácido\ insoluble\ (\%) = \frac{Peso\ lignina}{Peso\ muestra} * 100 \quad (3.3)$$

3.2.5 Determinación de Holocelulosa

El contenido de holocelulosa fue determinado por medio del método de clorinación ASTM D1104 (Han & Rowell, 1997) y (Saka, 2012), empleando muestras libres de extractivos y humedad.

Tabla 3.4 Materiales para la Determinación de Lignina

Reactivos	Materiales
Ácido Acético grado analítico	Vaso de Precipitados de 250 y 25 ml
Agua Destilada	Baño Térmico
Clorito de Sodio grado técnico (80%)	Papel Filtro
	Agitador Magnético

Procedimiento

En un vaso de precipitados de 250 ml pesar 2.5g de la muestra libre de extractivos, agregar al vaso 80 ml de agua destilada previamente calentada, 0.5 ml de ácido acético y 1 g de clorito de sodio. Posteriormente calentar la mezcla hasta llegar a una temperatura de 70°C durante una hora. Una vez realizado lo anterior agregar nuevamente 0.5 ml de ácido acético y 1 g de clorito de sodio. Repetir el mismo procedimiento cada hora 5 veces. Una vez terminado el procedimiento esperar 24 h, filtrar la holocelulosa y lavar con acetona. Finalmente secar en un horno, el peso final obtenido corresponde al peso de la holocelulosa.

$$\% \text{ Holocelulosa} = \frac{\text{Peso holocelulosa}}{\text{Peso de la muestra}} * 100\% \quad (3.4)$$

3.2.6 Determinación de la Celulosa y Hemicelulosa

El contenido de celulosa fue calculado después del contenido de holocelulosa por medio de la norma ASTM 1695-77 (Rowell, 2008). La holocelulosa es tratada con hidróxido de sodio y ácido acético, donde el contenido resultante del proceso corresponde a la celulosa y la fracción perdida corresponde a la hemicelulosa.

Tabla 3.5 Materiales para la Determinación de Celulosa y Hemicelulosa

Reactivos	Materiales
Hidróxido de Sodio al 17.5% p/p	Crisol Gooch
Ácido Acético al 10%	
Agua destilada	

Procedimiento

Se toman 2g de holocelulosa libre de extractivos y se le agregan 10 ml de NaOH al 17.5% manteniendo la temperatura constante a 20°C. Luego de 2 minutos agregar 5 ml de la solución de NaOH, y repetir cada 5 minutos hasta completar 25 ml de NaOH agregado incluyendo los mililitros iniciales. Se mantiene mezclando durante 30 minutos a 20°C. después de completar 45 minutos de todo el proceso, agregar 33 ml de agua destilada a 20°C y dejar reposar la muestra sólida durante 60 minutos. Una vez transcurrido el tiempo filtrar empleando crisoles Gooch lavando con agua destilada. Al filtrado (celulosa) agregar 15 ml de ácido acético al 10% y retirar el ácido hasta que el filtrado este cubierto ligeramente y dejar reposar 3 minutos. Posteriormente realizar lavados para disminuir la concentración de ácido en la celulosa. El crisol se pone a secar con la celulosa y calcular el peso de la celulosa. Finalmente, el contenido de hemicelulosa se calcula restando el contenido de celulosa del contenido de holocelulosa calculado anteriormente.

Esta caracterización química fue empleada en las simulaciones del proceso evaluado.

3.3 Procedimiento de Simulación

La síntesis del diagrama de flujo se llevó a cabo utilizando herramientas de simulación de procesos, con el fin de generar los balances de materia y energía para el cálculo de los flujos de materias primas, insumos, servicios públicos y los requerimientos energéticos del proceso. Para ello el software de simulación Aspen Plus v8.4 (Aspen Technology, Inc., USA) fue empleado, así como el software MATLAB R2013b para el desarrollo de cálculos matemáticos especializados.

El modelo termodinámico Non-Random Two Liquid (NRTL) fue empleado para calcular los coeficientes de actividad de la fase líquida, mientras que el modelo Soave Redlich Kwong fue aplicado para la descripción de la fase líquida y vapor cuando el modelo NRTL no predecía las propiedades, pues estos modelos generalmente son empleados para calcular con éxito el equilibrio de fases en mezclas con compuestos no convencionales conforme a (Cardona & Toro, 2006), (Quintero et al., 2008). Las

propiedades físicas de la mayoría de los compuestos poliméricos como la hemicelulosa se obtuvieron de estudios reportados por Laboratorio Nacional de Energía (NREL) de los Estados Unidos de Norteamérica (NREL, 2011), (Wooley, 1996), mientras que los compuestos más comunes se tomaron de la biblioteca de Aspen Plus.

Los principales datos utilizados en la especificación de cada etapa de proceso son presentados en la Tabla 3.6

Tabla 3.6 Condiciones de operación de la producción de etanol y xilitol

Proceso	Condiciones	
Pretratamiento	Ácido Diluido	
Agente	H_2SO_4	
Concentración de ácido	H_2SO_4 al 4%	
Temperatura	170°C	
Presión	3 atm	
Tiempo de residencia	10 min	
Detoxificación		
Agente	$Ca(OH)_2$	
Temperatura	50°C	
Presión	1 atm	
Tiempo de residencia	30 min	
pH	11	
Hidrólisis enzimática		
Agente	Celulasa	
Temperatura	60°C	
Presión	1 atm	
Tiempo de residencia	96 horas	
pH	4.8	
Relación Enzima/Buffer	01:05	
Relación Enzima/Sólidos	01:10	
Fermentación de Etanol	Fermentación de Xilitol	
Agente	Z. mobilis ZM4 (pZB5)	Candida mogii ATCC 18364
Pre inóculo	10% del volumen de fermentación	6% del volumen del reactor
Temperatura	33°C	32°C
Presión	1 bar	1 bar
Tiempo de residencia	48 horas	48 horas
pH	4.4	4.5

3.4 Análisis Económico

El análisis económico fue realizado utilizando la información de diseño proporcionado por Aspen Plus v 8.4, y los costos operativos y de capital fueron calculados utilizando el software Aspen Economic Analyzer (Aspen Technologies Inc., USA). Para ello, parámetros específicos tales como los costos de las materias primas en donde el transporte es quizás el componente más importante de los costos de producción, debido a las distancias que deben recorrerse para traer el bagazo a los centros de acopio y la biorrefinería. En esta categoría además del costo de transporte se incluyó un costo, que potencialmente aunque no en la actualidad puede darse debido al mercado, que es el costo del bagazo, en el análisis también se incluyen los costos de servicios, costos operacionales los cuales engloban los costos de mano de obra, fijos de administración y gastos generales, asimismo se incluye la depreciación, el costo de capital total, así como de productos con el fin de calcular el costo de producción por kilogramo de productos obtenidos y el valor presente neto.

El costo de transporte fue estimado con base a los resultados reportados por el Instituto Mexicano para la Competitividad (IMCO) (IMCO, 2008), considerando que el transporte es realizado en camiones tipo torton Dina 1981 L-10 con capacidad de 23 toneladas resultando el costo del transporte en 0.035 USD/Ton-km. Y ya que uno de los factores clave para el éxito de este tipo de proyectos, corresponde a la logística se realizaron análisis sin costo del transporte, y para una distancia de 50 y 100 km de la materia prima respecto a la biorrefinería.

La Tabla 3.7 resume los precios actuales en México de los servicios públicos y las principales materias primas y productos empleados en el estudio. El análisis se estimó en dólares estadounidenses para un periodo de 10 años bajo las siguientes condiciones, una tasa de interés anual del 14%, empleando el método de depreciación de línea recta y el 35% del impuesto sobre la renta. Los precios y datos económicos fueron calculados a una tasa de cambio de 16.67 pesos mexicanos por dólar. Con los datos obtenidos del análisis, se generaron los flujos de caja correspondientes y se realizó el análisis de rentabilidad del proceso.

Tabla 3.7 Precios/Costos De Materia Prima, Servicios Y Productos Utilizados En La Evaluación Económica.

Artículo	Unidad	Precio
Bagazo de Agave ^a	USD/ton	9.00
Ácido Sulfúrico ^b	USD/kg	0.094
Etanol ^c	USD/kg	1.04
Hidróxido de Calcio ^c	USD/kg	0.11
Xilitol ^c	USD/kg	3.6
Agua ^d	USD/m ³	1.45
Electricidad ^d	USD/kWh	0.062
Vapor de Media Presión ^e	USD/ton	8.18
Vapor de Baja Presión ^e	USD/ton	1.57
Combustible ^f	USD/Megawatt	24.58
Salario de Operador ^d	USD/h	1.38
Salario de Supervisor ^d	USD/h	0.55

^a Tomado de Agriscape

^b Tomado de ICIS pricing (“ICIS Chemical Pricing. Price reports for chemicals,” 2014).

^c Tomado de Alibaba International Prices (“ALIBABA 2014 International Prices”).

^d Precios típicos en México.

^e Tomado de (Botero, 2012)

^f Costo estimado de gas en un period de 2015 – 2035 (“NME, N.m.y.E. LyD considers risky the propose of an energetic development based on shale gas,” 2013).

3.5 Evaluación Ambiental

La evaluación del impacto ambiental de los escenarios estudiados se realizó empleando la metodología del Algoritmo de Reducción de Residuos (WAR), desarrollado por el National Risk Management Research Laboratory de la U. S. Environmental Protection Agency (EPA).

Así el impacto ambiental se evalúa con base a 8 categorías de potencial de impacto, divididas de la siguiente manera: cuatro categorías de impacto atmosférico global correspondientes a: potencial de calentamiento global (GWP), potencial de agotamiento de ozono (ODP), potencial de acidificación o lluvia ácida (AP) y potencial de oxidación fotoquímica o potencial de formación de smog (PCOP), las categorías restantes corresponden a categorías de impacto toxicológico global: potencial de toxicidad humana por ingestión (HTPI), potencial de toxicidad humana por inhalación o exposición dérmica (HTPE), potencial de toxicidad acuática (ATP) y finalmente potencial de toxicidad terrestre (TPP) (Cabezas, 1999).

Este análisis tiene un carácter probabilístico ya que los potenciales definen el efecto que una cantidad de materia o energía generaría fuera descargada hacia el medio.

3.6 Descripción de Escenarios

Para realizar el análisis del potencial del bagazo de agave cuatro escenarios fueron evaluados. Los escenarios consideran la producción de etanol, xilitol, sorbitol y furfural así como la cogeneración de energía. Para todos los escenarios se utilizó un flujo de alimentación de 151618 kg/h correspondiente a la alimentación requerida para lograr un volumen de 64 millones de galones anuales de etanol que Petróleos Mexicanos (PEMEX) estableció en la reciente licitación (PEMEX, 2015).

Los escenarios están basados en distribuciones de la misma cantidad de bagazo de agave como materia prima. En la Tabla 3.8 se muestra una descripción general de los escenarios, donde se indica la distribución del bagazo y la tecnología empleada para la obtención de cada uno de los productos propuestos en este estudio. Lo anterior con la finalidad de evaluar desde un punto de vista económico y ambiental la mejor alternativa para el empleo del bagazo de agave.

Tabla 3.8 Materiales para la Determinación de Celulosa y Hemicelulosa

Escenario	Productos	Tecnología	Distribución
Sc. 1	Electricidad	Cogeneración Ciclo combinado	Cogeneración 100% de la materia prima
Sc. 2	Etanol Electricidad	Hidrólisis de hemicelulosa Ácido Sulfúrico al 2% v/v. Hidrólisis de Celulosa Hidrólisis Enzimática Producción de Etanol Bioreactor Continuo. <i>Zymomonas mobilis</i> Cogeneración Ciclo Combinado.	Producción de Etanol 100% de la glucosa proveniente de la celulosa y 100% de la xilosa proveniente de la hemicelulosa Cogeneración De la biomasa residual de la hidrólisis
Sc. 3	Etanol Xilitol Furfural Electricidad	Hidrólisis de hemicelulosa Ácido Sulfúrico al 2% v/v. Hidrólisis de Celulosa Hidrólisis Enzimática Producción de Etanol Bioreactor Continuo. <i>Zymomonas mobilis</i> . Producción de Xilitol Bioreactor Continuo. <i>Candida mogii</i> Producción de Furfural Ciclodeshidratación de xilosa Cogeneración Ciclo Combinado.	Producción de Etanol 100% de la glucosa proveniente de la celulosa Producción de Xilitol 50% de la xilosa proveniente de la hemicelulosa. Producción de Furfural 50% restante de la glucosa proveniente de la celulosa. Cogeneración Biomasa residual.

Continuación		
Sc. 4	Etanol Xilitol Sorbitol Furfural Electricidad	Hidrólisis de hemicelulosa Ácido Sulfúrico al 2% v/v.
		Hidrólisis de Celulosa Hidrólisis Enzimática
		Producción de Etanol Bioreactor Continuo. <i>Zymomonas mobilis</i> .
		Producción de Xilitol Bioreactor Continuo. <i>Candida mogii</i>
		Producción de Sorbitol Hidrogenación catalítica
		Producción de Furfural Ciclodeshidratación de xilosa
		Cogeneración Ciclo Combinado
		Producción de Etanol 50% de la glucosa proveniente de la celulosa
		Producción de Xilitol 50% de la xilosa proveniente de la hemicelulosa.
		Producción de Sorbitol 50% restante de la glucosa proveniente de la celulosa.
		Producción de Furfural 50% restante de la xilosa proveniente de la hemicelulosa
		Cogeneracion Biomasa residual

Las Figuras 3.3 a la 3.6 se muestran el esquema de los escenarios analizados en este estudio.

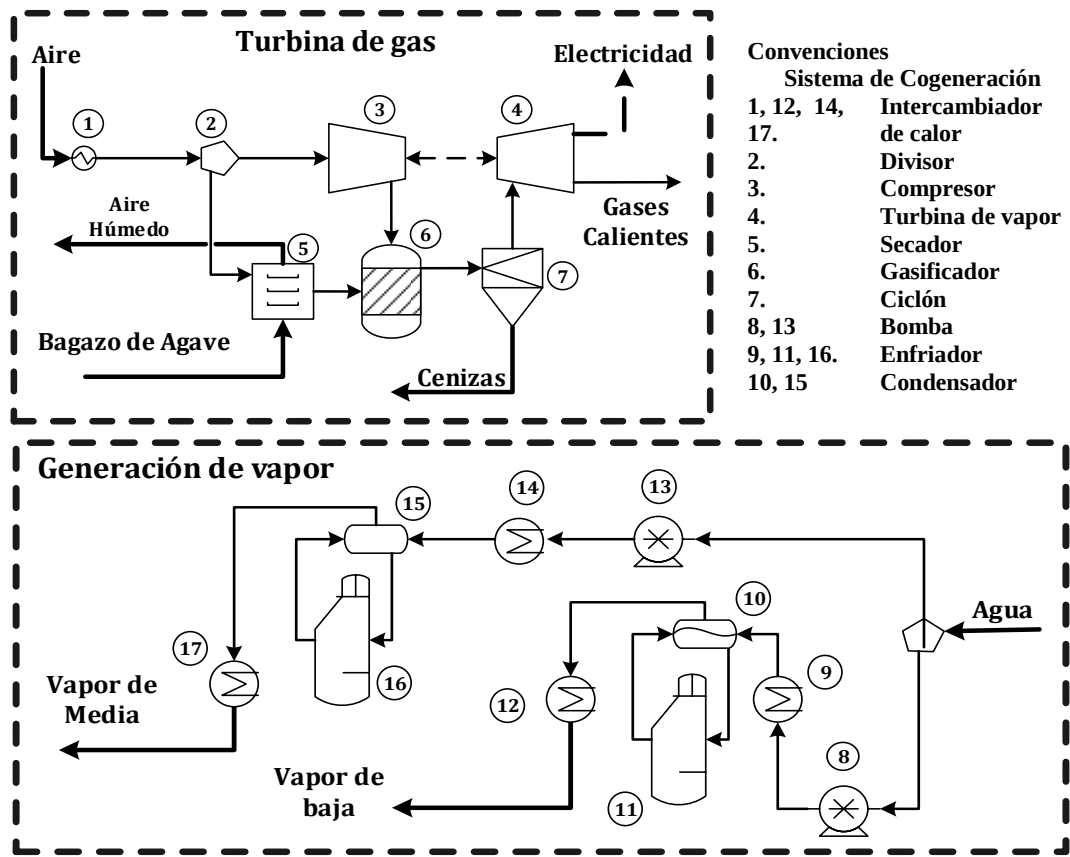
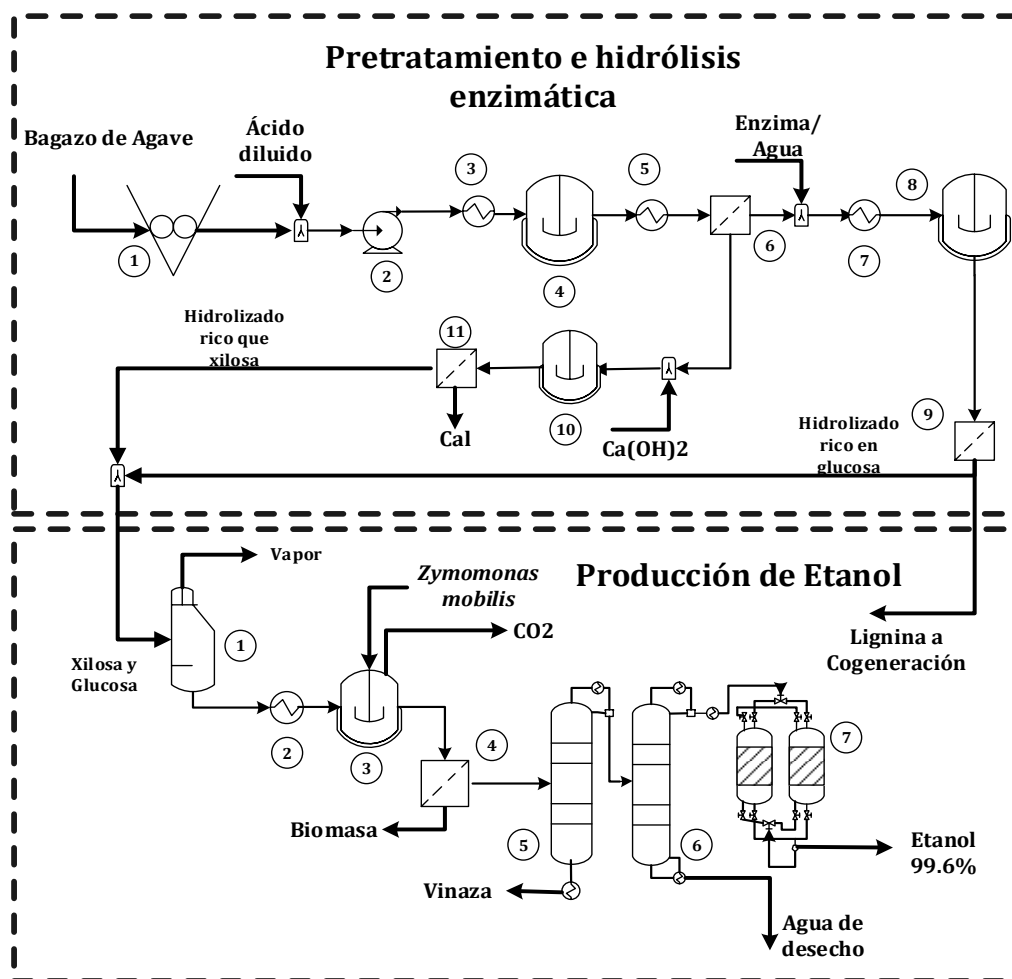


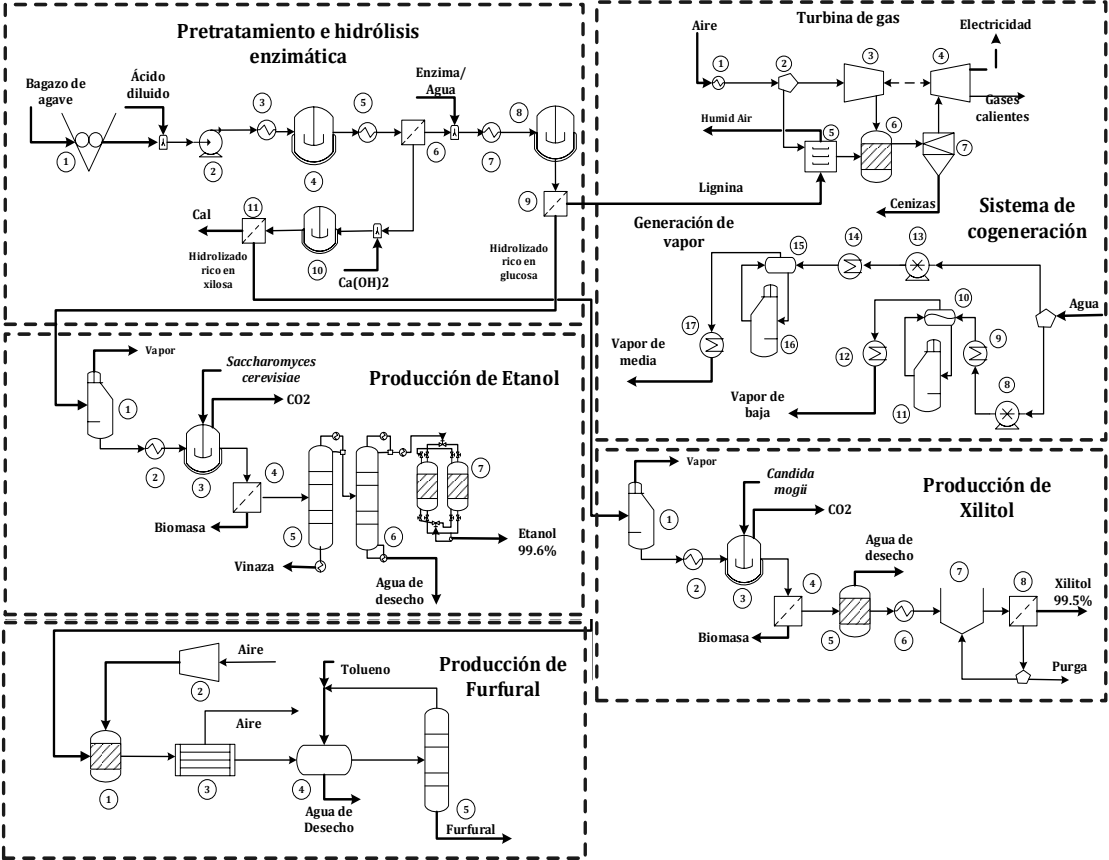
Figura 3.3 (Escenario 1) Sistema de cogeneración



Convenciones

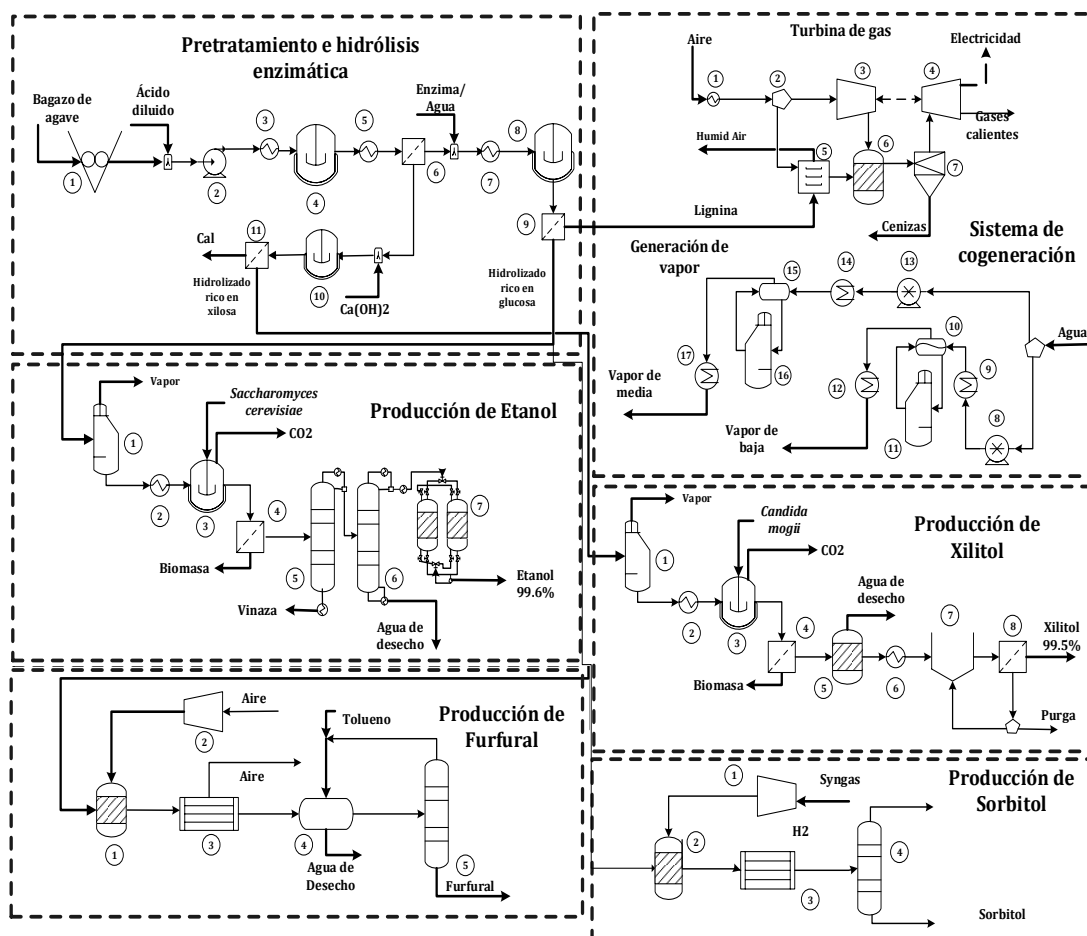
Pretratamiento		Producción de etanol	
1.	Molino	1.	Autoclave
2.	Bomba	2.	Intercambiador de calor
3, 5, y 7.	Intercambiador de calor	3.	Biorreactor
4, 8 y 10.	Biorreactor	4.	Filtro
6, 9 y 11.	Filtro	5.	Columna de concentración
		6.	Columna de destilación
		7.	Tamices moleculares

Figura 3. 4 (Escenario 2) Producción de etanol y cogeneración



Convenciones	
Producción de Furfural	
1.	Reactor
2.	Turbina
3.	Tanque Flash
5.	Decantador
6.	Columna de destilación
Producción de Xilitol	
1.	Autoclave
2, 6.	Intercambiador de calor
3.	Biorreactor
4, 8.	Filtro
5.	Flash
7.	Cristalizador

Figura 3. 5 (Escenario 3) Biorrefinería esquema 1



Convenciones Producción de Sorbitol

1. Turbina
2. Reactor catalítico
3. Tanque flash
4. Columna de destilación

Figura 3. 6 (Escenario 4) Biorrefinería esquema 2

3.7 Descripción del proceso

A continuación se describen de manera general las etapas que intervienen en la obtención de los productos establecidos.

3.7.1 Pretratamiento

Las siguientes etapas de procesamiento se llevan a cabo a fin de lograr la extracción del azúcar presente en el bagazo de agave: reducción del tamaño, pretratamiento con ácido sulfúrico diluido e hidrólisis enzimática. En la primera de ellas se realiza la molienda y el tamizado con el fin de obtener el tamaño de partícula adecuado para la hidrólisis ácida, en la segunda etapa la fracción de hemicelulosa se hidroliza con ácido sulfúrico (2% en peso) basado en las expresiones cinéticas reportados por (Jin, 2011) a 100 ° C en un solo reactor. Actualmente, este es un proceso muy eficaz y bien conocido para obtener la extracción de la xilosa, lo que resulta en una fracción sólida no convertida casi inalterada y el licor rico en pentosas la cual es separada por filtración.

A continuación, la fracción sólida, rica en celulosa y lignina, es enviada a la siguiente etapa que corresponde a la hidrólisis enzimática la cual está basada en las expresiones cinéticas reportadas por (Morales-Rodriguez, 2011) a 35 ° C para obtener un licor rico en hexosas y un residuo sólido rico en lignina. Para este estudio se determinó el uso de la hidrólisis enzimática, debido a las ventajas que presenta respecto a la hidrólisis química. Entre ellas, que la hidrólisis enzimática no genera gran corrosión y tiene un bajo consumo y toxicidad del hidrolizado con la enzima, así como un menor costo del equipo ya que se realiza a presión atmosférica y a una temperatura cercana a la ambiental con rendimientos más altos que la hidrólisis química.

Como un subproducto en el pretratamiento-ácido diluido, furfural e hidroximetilfurfural (HMF), se obtienen como resultado de las reacciones de descomposición de los azúcares. Por lo que se aplica una etapa de detoxificación se aplica (Mussatto, 2004). Este procedimiento se lleva a cabo para evitar la intoxicación y la inhibición por los ácidos, furfural e HMF en la etapa de fermentación.

3.7.2 Producción de Etanol

La etapa de fermentación para la producción de etanol se lleva a cabo con el microorganismo *Zymomonas Mobilis*, esta cepa tiene la capacidad de absorber las hexosas como fuente de carbono o una combinación de hexosas y pentosas. Además de que una de las ventajas más importantes del uso *Z. Mobilis* como microorganismo de fermentación es la reducción de la carga orgánica presente en la vinaza, ya que la cantidad de biomasa producida durante la fermentación no es tan alta, en comparación con el proceso convencional utilizando por ejemplo la levadura *Saccharomyces Cereviasiae* (Moncada J., 2013). Otra ventaja es que este microorganismo y gran parte de su genoma están en el dominio público (Zhang M., 1995).

Inicialmente el licor rico en glucosa se envía a un proceso de esterilización a 121 ° C en el que se neutraliza la actividad biológica. Más tarde, el proceso de fermentación se lleva a cabo sobre la base de las expresiones cinéticas reportados por (Rivera, 2006) y (Leksawasdi, 2001), utilizando *Z. mobilis* como microorganismo a 30°C respectivamente. Después, la biomasa celular se separa del caldo de cultivo mediante una simple tecnología de sedimentación gravitacional. Después de la etapa de fermentación, el caldo de cultivo que contiene aproximadamente entre 5-10% w/w de etanol se toma para la etapa de separación, que consta de dos columnas de destilación. En la primera columna, el etanol se concentró casi hasta 45-50% en peso. En la segunda columna, el licor se concentra hasta que el punto azeotrópico (96% w) que se llevó a la etapa de deshidratación con tamices moleculares para obtener una concentración de etanol de 99,6% en peso (Pitt, 1983).

3.7.3 Producción de Xilitol

La producción del xilitol se realiza a partir de la xilosa, por lo que el licor rico en xilosa se envía a un proceso de esterilización a 121°C, con el fin de neutralizar la actividad biológica en el medio de cultivo. Una vez realizado lo anterior, se realiza la fermentación a 30°C empleando *Candida Mogii* en condiciones aerobias (concentración de oxígeno disuelto del 20%), de acuerdo a lo reportado por (Tochampa, 2005). Después de la fermentación, la corriente resultante se filtra para separar la biomasa y se aumenta la

temperatura a 40 °C y posteriormente se emplea un separador flash para concentrar el xilitol obtenido. El siguiente paso para aislar el metabolito del caldo de fermentación consiste en una evaporación para eliminar el exceso de agua y con ello facilitar la concentración por cristalización, se hace la adición de etanol a fin de disminuir drásticamente la solubilidad del xilitol y saturar la solución para llevar a cabo la cristalización a 5 ° C (Parajo, 1998).

3.7.4 Producción de Sorbitol

La producción de sorbitol se realiza vía hidrogenación catalítica para ello se considera un proceso de hidrogenación continua utilizando un catalizador de níquel Raney, suspendido en un tanque agitado. Inicialmente se hace pasar una solución de glucosa entre un 30-50% p en agua por un pre-calentador junto con hidrógeno proveniente del gas de síntesis. Después de que la solución se calienta previamente por cualquier medio conveniente tal como vapor a al menos aproximadamente 100 ° C, se pasa al reactor presurizado. El reactor contiene un lecho fijo de partículas de alta actividad del catalizador de níquel y la alimentación líquida y el gas hidrógeno pasan hacia abajo a través del lecho en contacto íntimo con el catalizador. El reactor se mantiene a presión parcial de hidrógeno elevada 750 a 1.600 psig, a una temperatura de 140-170 °C. La relación de gas hidrógeno a la glucosa de alimentación de líquido en condiciones estándar debe ser de al menos aproximadamente 1200 para la obtención de aproximadamente 98 % de conversión de glucosa a sorbitol, y no necesita exceder de 5000 para lograr cerca del 100% de conversión de glucosa a sorbitol. Proporciones de hidrógeno/alimentación de líquido entre aproximadamente 1.500 y 4.000 son generalmente preferidas para operaciones de alta conversión, junto con el pH entre 7,5 y 10,5. La glucosa se hace reaccionar y al menos aproximadamente 98% se convierte en sorbitol (Washington, DC: U.S. Patente n° 4,322,569.).

Bajo el supuesto de que la gran diversidad de alternativas tecnológicas para la producción de biocombustibles requiere el análisis del proceso global junto con el diseño y desarrollo de cada una de las operaciones implicadas. Entre las nuevas tendencias de la investigación en este campo, el proceso integración tiene la clave para reducir los costos en la industria de etanol y el aumento de la competitividad del bioetanol en relación con

la gasolina. Por lo que para el escenario 4 una parte del gas de síntesis que se obtiene de la gasificación se emplea para la producción de sorbitol vía hidrogenación catalítica.

3.7.5 Producción de Furfural

El furfural se obtiene vía ciclodeshidratación de la xilosa, para ello el licor es enviado a un reactor que se encuentra a una temperatura de 180°C y 10 bares. Después de ello, aire es alimentado como agente de separación en una relación de 30:1, para remover el furfural a medida que se va generando (Agirrezabal-Telleria, 2013). La corriente resultante es despresurizada para recuperar la fracción líquida. La siguiente etapa corresponde a la purificación del furfural para lo cual se emplea un proceso de extracción líquido-líquido utilizando tolueno como solvente en una relación 1:1 (v/v), para recuperar el furfural del agua. Finalmente la corriente que contiene el tolueno y furfural es enviada a un proceso de destilación, en donde el furfural es obtenido como producto de fondos y el tolueno es recirculado al proceso.

3.7.6 Sistema de Cogeneración

La cogeneración se puede definir como una forma termodinámicamente eficiente de uso de energía, que es capaz de cubrir completa o parcialmente los requisitos de calor y electricidad de una fábrica (Nagel, 2000). Para este estudio, la tecnología de cogeneración utilizada se basa en un ciclo combinado de gasificación de biomasa (Balat M, 2009), (Rincón, 2014). Los elementos que componen el ciclo corresponden al secador de biomasa, la cámara de gasificación dicha configuración se describe a través de un reactor de Gibbs teniendo en cuenta la combustión incompleta de la lignina, usando aire como agente gasificante y considerando no sólo la formación de CO₂ sino también de CO, una turbina de vapor y el generador de vapor de recuperación de calor en un rango de temperaturas entre 875 y 1275°C (Ahmed, 2012).

Capítulo 4. RESULTADOS

En este capítulo se muestran y analizan tanto los resultados experimentales que corresponden a la caracterización del bagazo así como los resultados obtenidos de la simulación de los diferentes escenarios evaluados.

4.1 Resultados Experimentales

La caracterización estructural realizada al bagazo de agave tiene como finalidad conocer las cantidades aproximadas de polímeros existentes en la muestra, esta información constituye un punto de partida importante para la definición de los procesos y el diseño de la biorrefinería. Para con ello, realizar la determinación del potencial de producción del bagazo empleándolo como materia prima tanto para la producción de bioenergía como bajo el contexto de una biorrefinería. La caracterización se realizó en las instalaciones del Instituto de Biotecnología y Agroindustria de la Universidad Nacional de Colombia sede Manizales. Los resultados correspondientes al contenido de humedad, componentes solubles (extractivos), lignina, holocelulosa así como celulosa y cenizas se muestran en la Tabla 4.1.

Tabla 4.1 Caracterización del bagazo de agave y comparativo con la literatura

Bagazo de Agave Tequilana Weber					
Celulosa	Hemicelulosa	Lignina	Cenizas	Otros	Referencia
35.75±1.30	14.15±1.57	21.45±0.54	8.26±0.21	20.40±0.48	Este trabajo
44.19±5.6	22.56±1.77	14.86±4.17		18.30±5.21	(Abreu Sherrer, 2013)
45.6±1.6	19.8±0.7	19.9±0.2	4.3±0.1	N.D.	(Perez-Pimienta et al., 2015)
56	24.5	19.5	N.D.	N.D.	(Ramírez-Cortina, et al., 2012)
38.60±2.55	17±1.11	16.00±1.25	5.50±0.37	17.1 ± 0.71	(Caspeta et al., 2014)
42±2	20±1	15±1	N.A.	20±3	(Saucedo-Luna et al., 2011)

N.A. No-Disponible, Resultados en base seca (%w)

Los resultados obtenidos experimentalmente se asemejan a los reportados en la literatura, en ellos se muestra que el bagazo de agave posee un alto contenido en celulosa con porcentajes que van desde 35 al 56% mientras que el contenido de hemicelulosa y lignina resultan muy similares con valores de entre 14-22% y 14-21% respectivamente, presentando bajo contenido de cenizas 4-8%.

De tal forma que el bagazo de agave presenta un elevado contenido de celulosa y hemicelulosa, lo que lo hace un candidato interesante para la evaluación de su potencial en el desarrollo de productos de plataforma.

4.2 Resultados de la Simulación

De acuerdo a la estrategia de diseño, para la cartera de productos desarrollados en los esquemas de biorrefinería evaluados (Escenario 3 y 4), en la Figura 4.1 se muestra una ponderación de los resultados reportados por (Petersen et al., 2010) en donde se puede observar que los productos químicos con mayor puntuación corresponden al etanol, xilitol y sorbitol; mismos que conforme al estudio podrían ser los compuestos que presentan mayor viabilidad para ser desarrollados bajo el concepto de biorrefinería. La Figura 4.2 muestra conforme al concepto de jerarquía las rutas de transformación consideradas para el bagazo de agave tequilana weber.

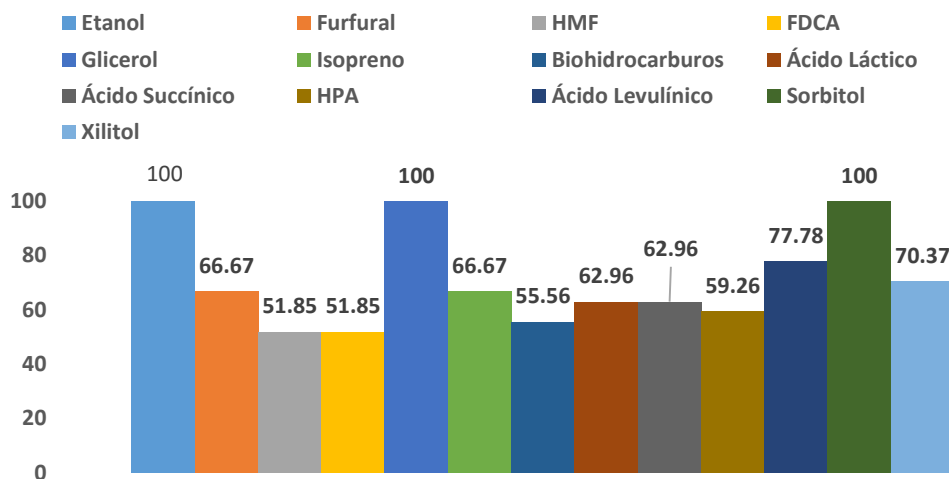


Figura 4. 1 Productos candidatos para la cartera de producción

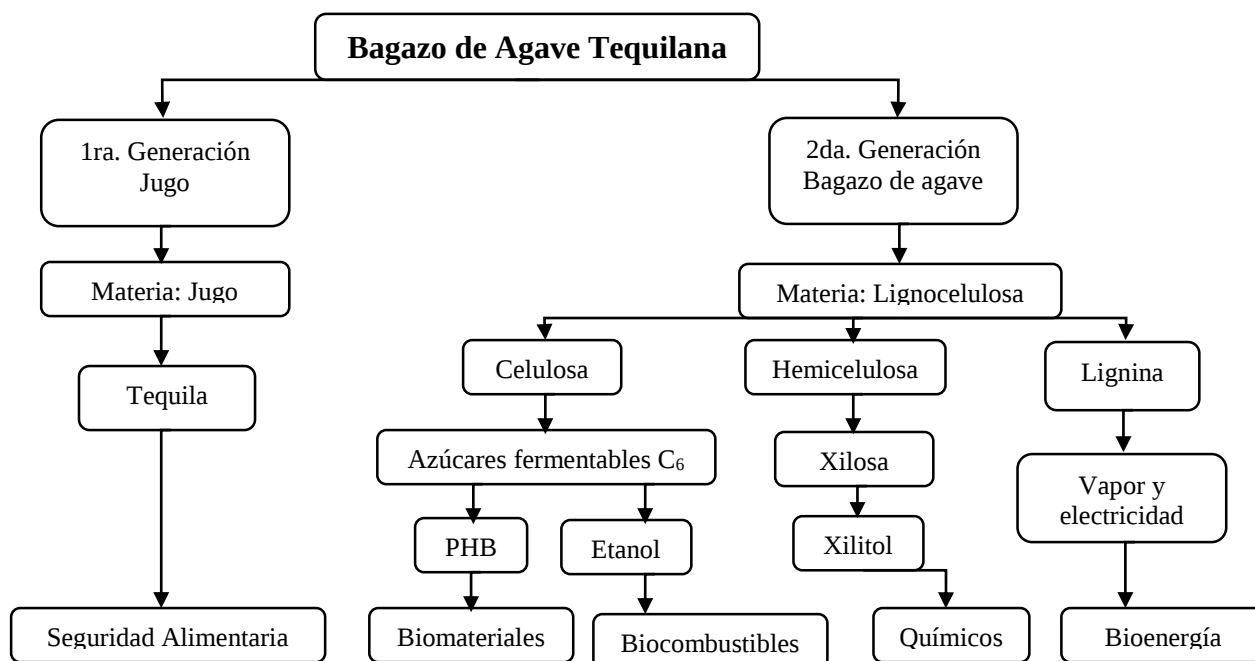


Figura 4.2 Rutas de transformación consideradas para el agave tequilana

4.2.1 Balances de Materia y Energía

De la simulación realizada se obtuvieron los balances de masa y energía en las tablas que se presentan a continuación se indican los flujos de alimentación empleados (Tabla 4.2), las capacidades de producción y los rendimientos para cada uno de los escenarios evaluados (Tabla 4.3), los requerimientos energéticos de calentamiento (Tabla 4.4) y los requerimientos energéticos de enfriamiento (Tabla 4.5).

Tabla 4.2 Requerimientos de materia prima por escenario

Scn.	Materia Prima	Valor	Unidad
1	Bagazo de Agave	3638.843	Ton/día
	Agua	8733.224	Ton/día
2	Bagazo de Agave	3638.843	Ton/día
	H ₂ SO ₄ al 99%	189.566	Ton/día
	CaOH ₂	143.208	Ton/día
	Agua	34402.654	Ton/día

Continuación			
3	Bagazo de Agave	3638.843	Ton/día
	H ₂ SO ₄ al 99%	189.566	Ton/día
	CaOH ₂	143.208	Ton/día
	Agua	37882.680	Ton/día
	Aire	176.760	Ton/día
	Tolueno	0.029	Ton/día
4	Bagazo de Agave	3638.843	Ton/día
	H ₂ SO ₄ al 99%	189.566	Ton/día
	CaOH ₂	143.208	Ton/día
	Agua	37993.080	Ton/día
	Aire	176.760	Ton/día
	Tolueno	0.029	Ton/día
Análisis para una capacidad de 1200818 Ton de Bagazo/Anuales considerando 330 días de trabajo.			

Tabla 4.3 Productividad y rendimiento de los escenarios

Scn.	Productos	Productividad		Rendimientos	
		Valor	Unidad	Valor	Unidad
1	Electricidad	26.214	Mw	0.173	Mw/Ton Bagazo
	Vapor de BP	4366.608	Ton/día	1.200	Ton Vap. Baja/ Ton Bagazo
	Vapor de MP	4366.608	Ton/día	1.200	Ton Vap. Media/ Ton Bagazo
2	Etanol	552.058	Ton/día	0.152	Ton Etanol/Ton Bagazo
	Electricidad	11.915	Mw	0.079	Mw/Ton Bagazo
	Vapor de BP	1806.528	Ton/día	0.497	Ton VBP/ Ton Bagazo
	Vapor de MP	1803.672	Ton/día	0.496	Ton VMP/ Ton Bagazo
3	Etanol	495.824	Ton/día	0.136	Ton Etanol/Ton Bagazo
	Xilitol	28.770	Ton/día	0.008	Ton Xilitol/Ton Bagazo
	Furfural	68.614	Ton/día	0.019	Ton Furfural/Ton Bagazo
	Electricidad	11.857	Mw	0.078	Mw/Ton Bagazo
	Vapor de BP	1806.528	Ton/día	0.497	Ton VBP/ Ton Bagazo
	Vapor de MP	1803.672	Ton/día	0.496	Ton VMP/ Ton Bagazo
4	Etanol	127.220	Ton/día	0.035	Ton Etanol/Ton Bagazo
	Xilitol	28.770	Ton/día	0.008	Ton Xilitol/Ton Bagazo
	Furfural	68.610	Ton/día	0.019	Ton Furfural/Ton Bagazo
	Sorbitol	734.400	Ton/día	0.202	Ton Sorbitol/Ton Bagazo
	Electricidad	11.840	Mw	0.078	Mw Electricidad/Mw Bagazo
	Vapor de BP	1806.528	Ton/día	0.497	Ton VBP/Ton Bagazo
	Vapor de MP	1803.672	Ton/día	0.496	Ton VMP/Ton Bagazo

Tabla 4.4 Requerimientos Energéticos de Calentamiento

Scn.	Calentamiento			Electricidad	
	Servicio	Valor	Unidad	Valor	Unidad
1	Vapor de BP	4304.716	Ton/día	0.0098	Mwh
	Vapor de MP	5814.546	Ton/día		
2	Vapor de BP	104434.039	Ton/día	0.4763	Mwh
	Vapor de MP	2433.770	Ton/día		
3	Vapor de BP	108484.884	Ton/día	0.5344	Mwh
	Vapor de MP	1343.135	Ton/día		
4	Vapor de BP	118589.8057	Ton/día	0.5472	Mwh
	Vapor de MP	2316.935593	Ton/día		

Tabla 4.5 Requerimientos Energéticos de Enfriamiento

Scn.	Enfriamiento		
	Servicio	Valor	Unidad
1	----	----	----
	----	----	----
2	Agua de Enfriamiento	4832161.966	Ton/día
	Propano	67.917	Ton/h
3	Agua de Enfriamiento	4829817.154	Ton/día
	Propano	67.917	Ton/h
4	Agua de Enfriamiento	4909793.198	Ton/día
	Propano	67.917	Ton/h

4.2.2 Evaluación Económica

A partir de los balances de materia y energía se realizó la evaluación económica, calculando la distribución de costos.

En la Figura 4.3 se muestra la distribución de costos asociada al proceso de generación de bioenergía directa (escenario 1) donde se analizan tres casos, en el primero de ellos no se toma en cuenta el costo del transporte y en los restantes se considera una distancia de 50 y 100 km entre el centro de acopio y la biorrefinería. En todos los casos el porcentaje asociado al costo de los servicios es el que posee mayor influencia en el costo global del proceso con valores del 72, 69 y 66%. Lo anterior se debe al costo de los servicios de enfriamiento y calentamiento como lo son los vapores de baja y media presión, así como el agua de enfriamiento. El siguiente costo que tiene un mayor impacto en el proceso corresponde al costo de materia prima alcanzando porcentajes del 26, 29 y 32% del costo total del proceso.

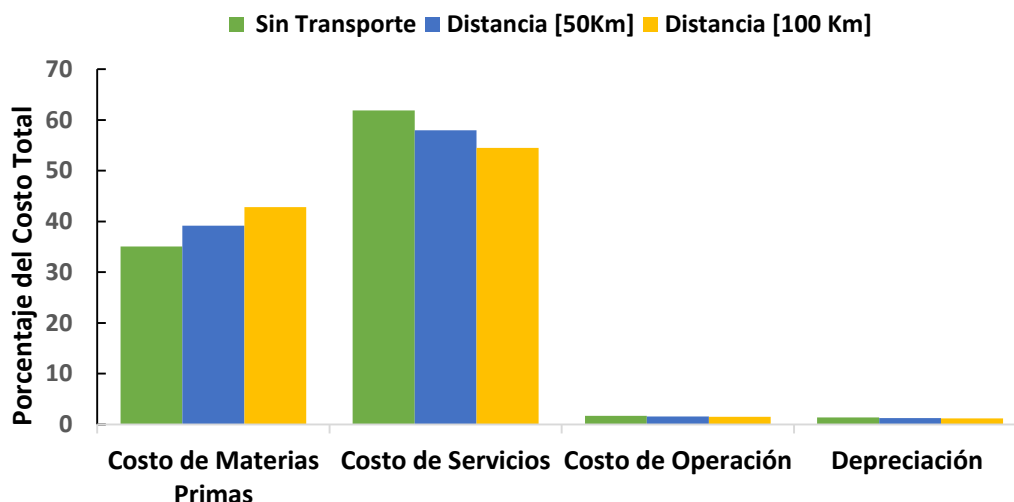


Figura 4.3 Distribución de costos de la producción de bioenergía directa (escenario 1)

En la Figura 4.4 se muestra la distribución de costos para la producción de etanol y el sistema de cogeneración, en donde de igual forma que en el caso anterior el costo principal recae en el costo de servicios con porcentajes del 71.49, 70.55 y 69.63% respectivamente, siendo el principal costo el del vapor de baja que representa un porcentaje de 48%. Sin embargo, a diferencia del caso anterior el costo de transporte no presenta un impacto significativo en el costo global de la materia prima.

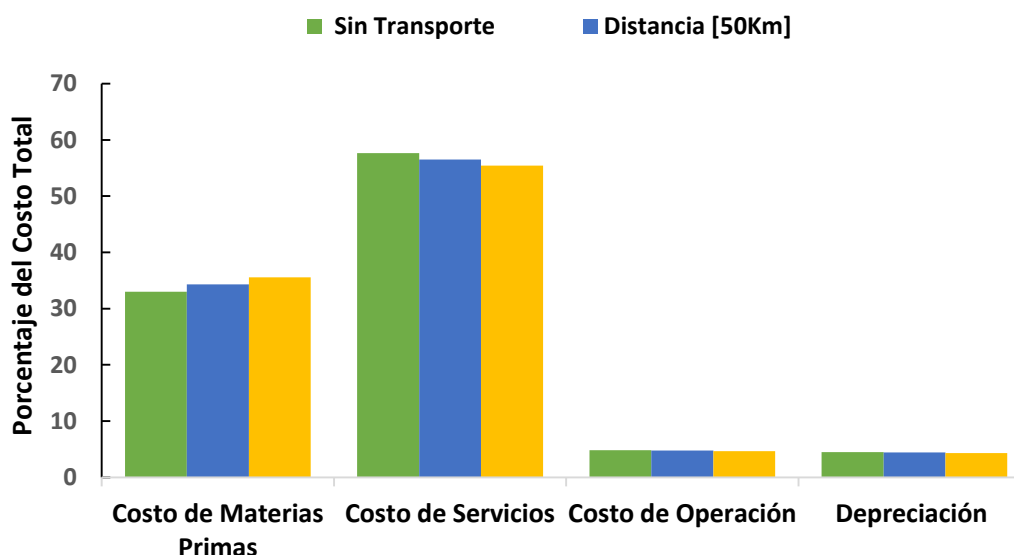


Figura 4.4 Distribución de costos de la producción de etanol y electricidad (Escenario 2)

Del análisis de distribución de costos para los escenarios 3 y 4 el costo de servicios sigue presentando un mayor impacto, de tal manera que a medida que se diversifica la matriz de productos, los servicios incrementan con cierta tendencia lo que hace que de manera global el porcentaje de costos por servicios se mantenga constante. En la Tabla 4.6 se indica la distribución de costos para los escenarios correspondientes a los esquemas de biorrefinería.

Tabla 4.6 Distribución de costos de los esquemas de biorrefinería (Scn. 3 y 4)

Scn3	Sin Transporte	Distancia [50Km]	Distancia [100 Km]
Costo	%	%	%
Materias Primas	23.91	24.94	25.93
Servicios	68.66	67.73	66.83
Operación	3.85	3.79	3.74
Depreciación	3.58	3.54	3.49
Scn 4	Sin Transporte	Distancia [50Km]	Distancia [100 Km]
Costo	%	%	%
Materias Primas	22.83	23.82	24.78
Servicios	70.06	69.16	68.29
Operación	3.68	3.63	3.59
Depreciación	3.49	3.39	3.34

Para todos los casos anteriores el costo del bagazo con respecto al transporte sigue la relación que se muestra en la Figura 4.5. Lo anterior indica que los costos de transporte aumentan en un 20 y 39% el costo del bagazo, conforme a la distancia recorrida.

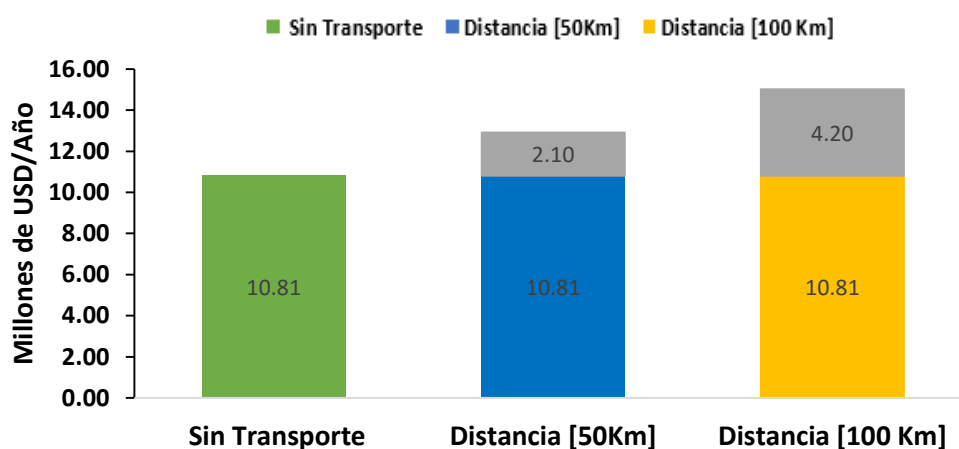


Figura 4.5 Influencia del costo de transporte en el costo del bagazo
Considerando 1200818.35 ton/anuales

Por otro lado, el costo global de las materias primas a medida que se diversifica la matriz de productos presenta la misma tendencia como se indica en la Figura 4.6. Por lo que, para el caso donde no se considera el costo del transporte se tiene una discrepancia de 0.143% entre el escenario 3 y 4, mientras que cuando se considera el transporte la diferencia es del 0.136 y 0.129%, respectivamente.

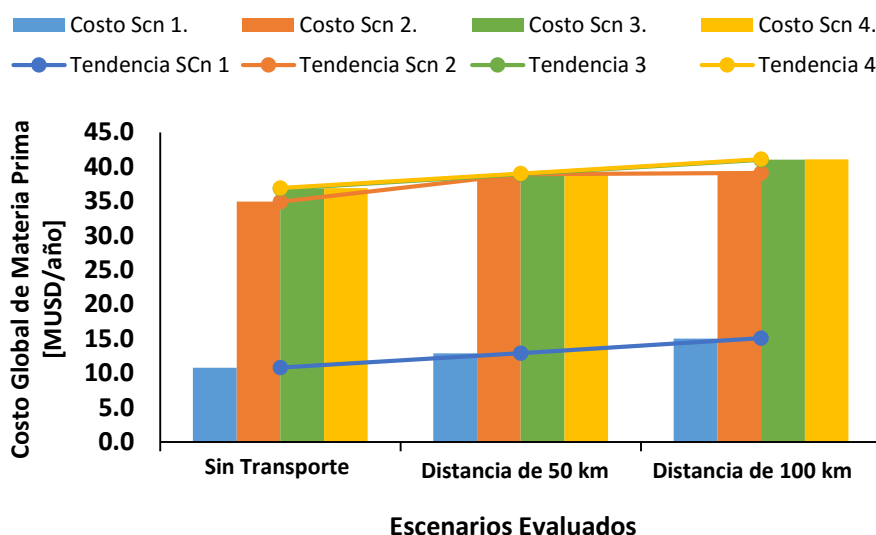


Figura 4.6 Tendencia en el costo global de las materias primas en función del transporte

Por lo anterior, se evaluó la influencia del costo del transporte a diferentes distancias en el costo de la materia prima considerando la posible fluctuación en el costo del bagazo Figura 4.7.

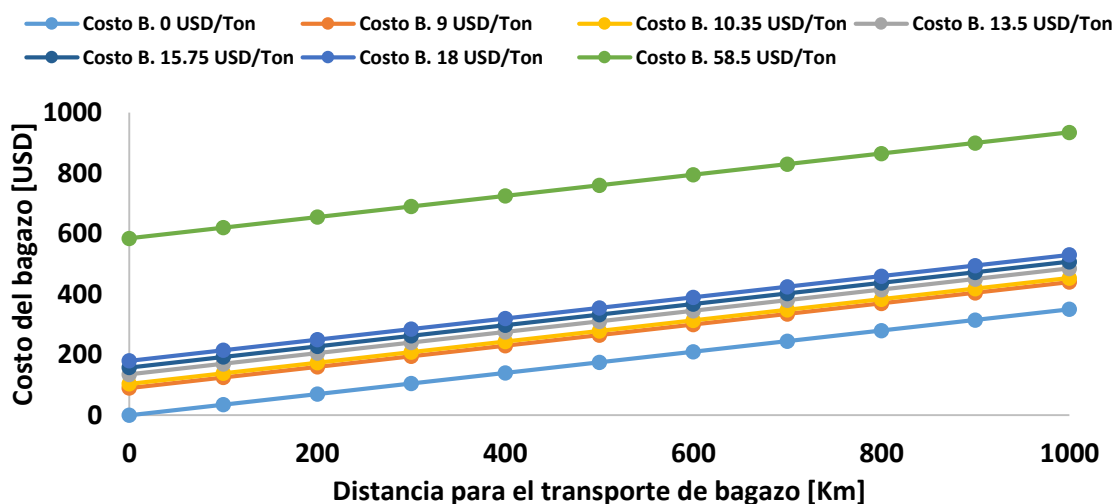


Figura 4.7 Influencia del costo de transporte en el costo final del bagazo de agave
Análisis para 10 toneladas de bagazo de agave

En la actualidad, el bagazo de agave no cuenta con un valor comercial, por lo que si éste se emplea como materia prima en una biorrefinería considerando un traslado de 10 toneladas de bagazo en un radio de 100 km el costo final sería de 35 USD, ahora bien tomando un precio arbitrario de 9 USD/Ton el costo final aumenta en un 257% alcanzando un valor de 125 USD. Ahora bien, si el bagazo alcanzara valores como los del maíz el costo final incrementaría en un 396%. Lo anterior es de vital importancia para el éxito de un proyecto de esta categoría, puesto que en ocasiones la logística no permite que los proyectos sean viables.

A continuación, en la Tabla 4.7, se presenta un resumen de los resultados obtenidos de la evaluación económica, donde se muestran los costos de producción de los productos para los escenarios evaluados, considerando cuando no hay costo de transporte y dos casos de transporte de bagazo con distancias de 50 y 100 km. (D=50 km y D=100 km).

Tabla 4.7 Costo de Producción para cada uno de los escenarios

Scn.	Caso	Producto	Costo	Unidad
1	Sin Transporte	Electricidad	0.070	USD/Kwh
		Vapor MP	3.700	USD/Ton
	D= 50 km	Electricidad	0.071	USD/Kwh
		Vapor MP	3.830	USD/Ton
	D= 100 km	Electricidad	0.072	USD/Kwh
		Vapor MP	3.850	USD/Ton
2	Sin Transporte	Etanol	0.526	USD/kg
		Electricidad	0.028	USD/Kwh
	D= 50 km	Etanol	0.536	USD/kg
		Electricidad	0.029	USD/Kwh
	D= 100 km	Etanol	0.547	USD/kg
		Electricidad	0.030	USD/Kwh
3	Sin Transporte	Etanol	0.638	USD/kg
		Xilitol	1.678	USD/kg
		Furfural	0.839	USD/kg
		Electricidad	0.035	USD/Kwh
	D= 50 km	Etanol	0.647	USD/kg
		Xilitol	1.701	USD/kg
		Furfural	0.850	USD/kg
		Electricidad	0.035	USD/Kwh

Continuación				
Scn.	Caso	Producto	Costo	Unidad
3	D= 100 km	Etanol	0.655	USD/kg
		Xilitol	1.724	USD/kg
		Furfural	0.862	USD/kg
		Electricidad	0.036	USD/Kwh
4	Sin Transporte	Etanol	0.280	USD/kg
		Xilitol	0.737	USD/kg
		Furfural	0.368	USD/kg
		Sorbitol	0.491	USD/kg
		Electricidad	0.015	USD/Kwh
	D= 50 km	Etanol	0.284	USD/kg
		Xilitol	0.746	USD/kg
		Furfural	0.373	USD/kg
		Sorbitol	0.498	USD/kg
		Electricidad	0.015	USD/Kwh
	D= 100 km	Etanol	0.287	USD/kg
		Xilitol	0.756	USD/kg
		Furfural	0.378	USD/kg
		Sorbitol	0.504	USD/kg
		Electricidad	0.016	USD/Kwh

Como se puede observar, para los escenarios evaluados, bajo las condiciones establecidas los costos de producción no se ven significativamente afectados por el costo del transporte, por ejemplo para el caso del etanol los porcentajes de exceso en el costo del bagazo van entre el 1.25 y 3.96% logrando que a medida que se diversifica la matriz de productos dicho porcentaje se disminuya (ver Tabla 4.7).

Así mismo, es posible observar que en todos los escenarios el costo de producción es menor al costo actual en el mercado del etanol, el costo del escenario tres aumenta considerablemente con respecto al escenario 2 que corresponde a la producción de directa e indirecta de bioenergía frente al escenario que contempla la biorrefinería figura 4.8. Lo anterior, se atribuye al incremento en la cantidad de productos lo que conlleva en un aumento en la cantidad de servicios necesarios para el proceso, ocasionando un aumento en el costo de este rubro. Sin embargo, si comparamos estos costos con el siguiente esquema de biorrefinería (escenario 4) se observa una disminución del 56% gracias a dicha diversificación, alcanzando con el escenario 4 valores más atractivos de producción.

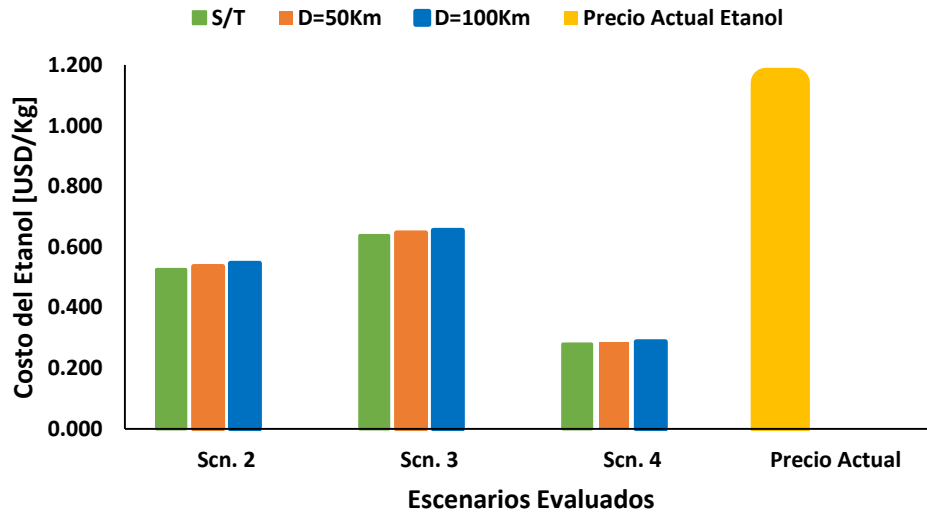


Figura 4 8 Costo de producción del etanol de cada uno de los escenarios frente al precio actual

El costo de capital total de inversión se muestra en la figura 4.9, este costo incluye los costos fijos como lo son los costos de los equipos, así como gastos administrativos, de mantenimiento y gastos generales. Los costos de capital como es de esperarse incrementan conforme al número de procesos asociados a los escenarios evaluados alcanzando valores de 3.58 MUSD en el caso de la cogeneración de electricidad, mientras que para el caso de los esquemas de biorrefinerías la diferencia existente entre el capital total es prácticamente insignificante.

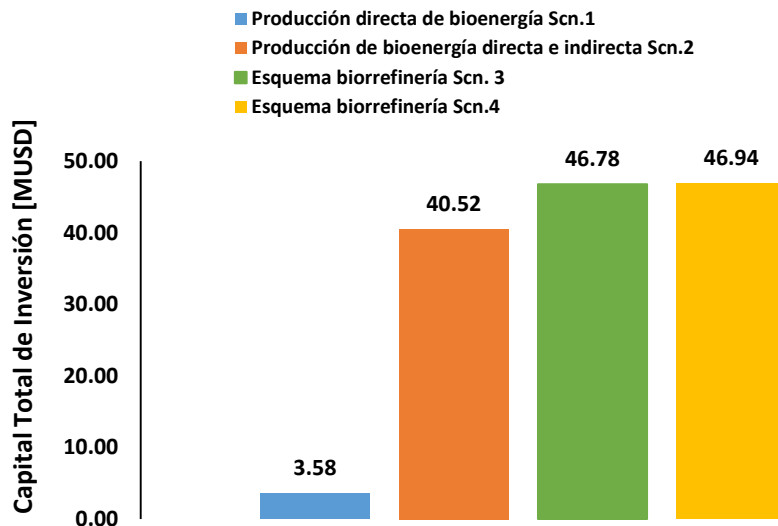


Figura 4. 9 Capital total de inversión de los procesos evaluados (millones de USD)

Una forma de medir la rentabilidad de un proceso consiste en el uso de indicadores, el valor presente neto es uno de los índices que se emplean con mayor frecuencia, ya que permite evaluar si el proyecto cumple con el objetivo financiero de maximizar la inversión. Los resultados obtenidos para este análisis se presentan en la Figura 4.10.

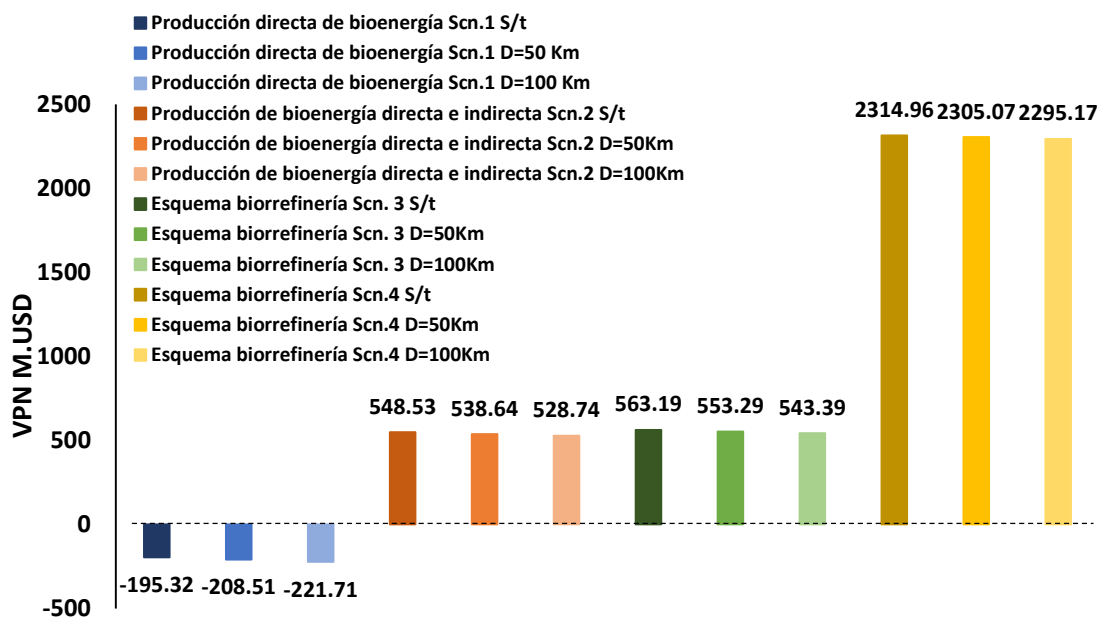


Figura 4. 10 Valor Presente Neto VPN de los escenarios evaluados

Se puede observar que de manera general a medida que aumenta la distancia entre la planta y la materia prima el valor presente neto disminuye en casi un 2%. Asimismo, los procesos que incluyen el mayor aprovechamiento de la materia prima son aquellos que tienen un VPN positivo, el valor negativo del escenario 1 se atribuye a la escala de producción de electricidad y al elevado costo de los equipos necesarios. Por otro, lado los escenarios que mantienen una estrecha relación corresponden al escenario 2 y 3, sin embargo es apreciable que a medida que se aumenta la cartera de producción en la planta hay un mejor aprovechamiento de la materia prima y por ende mayores beneficios económicos como se observa en el escenario 4 con VPN de 2305.07 millones de dólares.

En la Tabla 4.8 se resumen medidas de rentabilidad que no consideran el valor del dinero en el tiempo y se indica el tiempo necesario de cada escenario para recuperar la inversión inicial. Siendo el escenario 4 el que presenta un mayor beneficio neto, así como un periodo de recuperación menor.

Tabla 4. 8 Medidas de rentabilidad sin considerar el valor del dinero en el tiempo

Índice de Rentabilidad	Scn.1		Scn. 2	
Sin transporte	Valor	Unidad	Valor	Unidad
Retorno de la inversión	-1056.48	% año-1	241.04	% año-1
Periodo de recuperación	-0.08	años	0.33	años
Beneficio Neto	-40.01	M.USD	119.38	M.USD
D=50 Km	Valor	Unidad	Valor	Unidad
Retorno de la inversión	-1128.66	% año-1	236.9	% año-1
Periodo de recuperación	-0.08	años	0.34	años
Beneficio Neto	-42.74	M.USD	117.33	M.USD
D=100 Km	Valor	Unidad	Valor	Unidad
Retorno de la inversión	-1200.84	% año-1	232.76	% año-1
Periodo de recuperación	-0.07	años	0.35	años
Beneficio Neto	-45.47	M.USD	115.28	M.USD
Índice de Rentabilidad	Scn.3		Scn. 4	
Sin transporte	Valor	Unidad	Valor	Unidad
Retorno de la inversión	283.57	% año-1	976.32	% año-1
Periodo de recuperación	0.29	años	0.09	años
Beneficio Neto	121.64	M.USD	485.29	M.USD
D=50 Km	Valor	Unidad	Valor	Unidad
Retorno de la inversión	278.79	% año-1	972.2	% año-1
Periodo de recuperación	0.29	años	0.09	años
Beneficio Neto	119.59	M.USD	483.24	M.USD
D=100 Km	Valor	Unidad	Valor	Unidad
Retorno de la inversión	274.01	% año-1	968.07	% año-1
Periodo de recuperación	0.3	años	0.09	años
Beneficio Neto	117.54	M.USD	481.19	M.USD

4.2.3 Evaluación Ambiental

Los resultados obtenidos de la evaluación ambiental que corresponde a ocho categorías de impacto fueron ponderados, para tener una visión más clara del impacto de los procesos y así realizar el comparativo del potencial de impacto ambiental (PEI) total por kilogramo de producto. Dentro de las categorías individuales que presentaron un mayor porcentaje se encuentran las que pertenecen a la categoría de impacto toxicológico global.

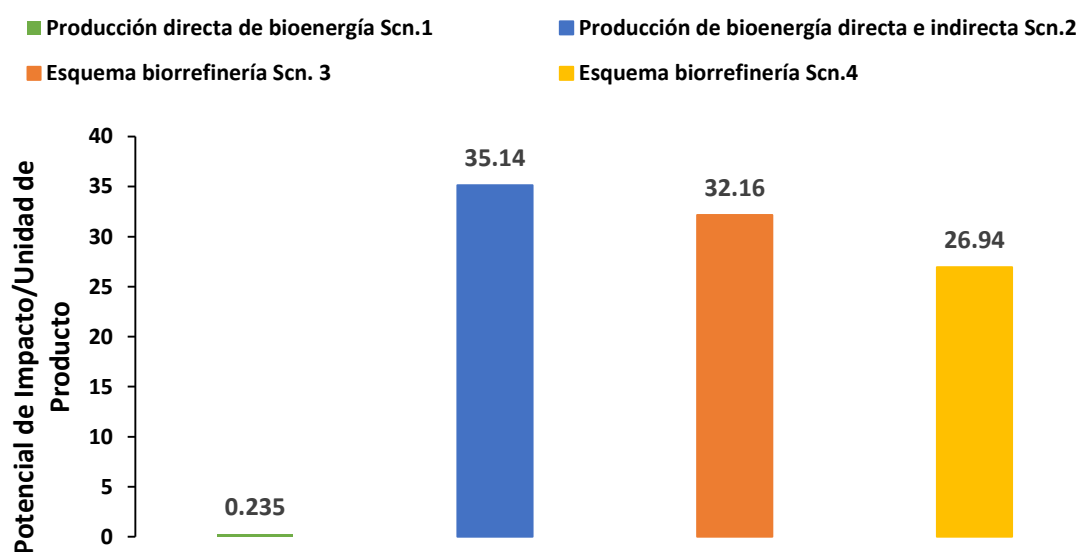


Figura 4. 11 Potencial de impacto ambiental total para la producción de bioenergía directa, indirecta y esquemas de biorrefinería

En la Figura 4.11 se puede observar que el escenario 1 es el que presenta un menor impacto ambiental, en comparación con los otros casos. Sin embargo, desde el punto de vista económico este escenario no es competitivo, por lo que en términos ambientales el proceso con un menor impacto corresponde al esquema de biorrefinería 2. Lo anterior se debe al proceso de integración existente en el esquema puesto que se hace un mayor aprovechamiento de las corrientes.

Capítulo 5. CONCLUSIONES

De las evaluaciones realizadas es posible concluir que de los cuatro escenarios evaluados para el aprovechamiento del residuo producido en la industria tequilera el escenario que presenta mayores ventajas tanto económicas como ambientales corresponde al escenario 4. En él, se hace la transformación del bagazo bajo un contexto de biorrefinería para la producción de etanol, xilitol, sorbitol y furfural.

Asimismo de acuerdo al Consejo Regulador del Tequila (CRT), aproximadamente 901,080 toneladas de agave tequilana weber de la zona de denominación que incluyen los estados de Jalisco, Colima, Michoacán, Guanajuato y Tamaulipas, son utilizadas en la industria tequilera para ser procesados (CRT, 2015). Dicha producción de agave corresponde a la cantidad de 135 mil toneladas de bagazo considerando una relación de 6.67 kg de agave/kg de bagazo (CRT, 2015).

De tal forma que dicha producción de agave es capaz de cubrir los requerimientos de materia prima para la producción de etanol anhidro exigida en el país a partir de los residuos. Sin embargo, la producción de agave se lleva a cabo en todo el territorio nacional, lo anterior plantea la posibilidad de que el agave sea empleado de forma integral como materia prima en una biorrefinería. Y con ello no sólo se estaría cerrando el ciclo de producción del tequila al valorizar los residuos generados por la industria, sino que también se estaría impulsando al sector agrícola aprovechando tierras que resultan marginales para otro tipo de cultivos y haciendo un uso integral del cultivo.

Referencias

- (T-222-om-02)., A.-i. l. (2011). *Interlaboratory Evaluation of Test Methods to Determine TAPPI Repeatability and Reproducibility*.
- A. Sluiter, R. R. (2008). Determination of Extractives in Biomass Laboratory Analytical Procedure (LAP). *Technical Report NREL/TP-510-42619*,.
- Agirrezabal-Telleria, I. G. (2013). Production of furfural from pentosan-rich biomass: analysis of process parameters during simultaneous furfural stripping. *Bioresource technology*, 143, 258-264.
- Ahmed, I. I. (2012). Sugarcane bagasse gasification: global reaction mechanism of syngas evolution. *Applied Energy*, 91(1), 75-81.
- al., G. J. (2005). Low-pressure hydrogenolysis of glycerol to propylene glycol. *Applied Catalysis*, 225-231.
- Alvo y Belkacemi. (1997). Enzymatic saccharification of milled timothy (*Phleum pretense* L.) and alfalfa (*Medicago sativa* L.). *Bioresource Technology*, 61, 185–198.
- Anastas, P. T. (2002). Origins, current status, and future challenges of green chemistry. *Accounts of chemical research*, 35(9), 686-694.
- Balat M, B. M. (2009). Main routes for the thermo-conversion of biomass into fuels and chemicals: PArt 2. Gasification systems. *Energy Convers Manag*, 50, 3158-3168.
- Ballesteros et al. (2001). Ethanol production from lignocellulosic byproducts of olive oil extraction. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 91–93, 237–252.
- Ballesteros et al. (2002b). Ethanol production from olive oil extraction residue pretreated with hot water. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 717–732.
- Belkacemi et al. (1997). Ethanol production from enzymatic hydrolyzates of cellulosic fines and hemicellulose-rich liquors derived from aqueous/steam fractionation of forages. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 36, 4572-4580.
- Bell et al. (2008). Glycerin as a renewable feedstock for epichlorohydrin production. *The GTE process. CLEAN–Soil, Air, Water*,, 657-661.
- Bjerre et al. (1996). Pretreatment of wheat straw using combined wet oxidation and alkaline hydrolysis resulting in convertible cellulose and hemicellulose. *Biotechnology and Bioengineering*, 568–577.
- Blanco-Rosete, S. y. (2008). Emerging biorefinery markets: global context and prospects for Latin America. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining* 2, 331.342.
- Cabezas, D. M. (1999). Designing sustainable processes with simulation: the waste reduction (WAR) algorithm . *Comput. Chem. Eng*, 23, 1477-1491.

- Carlini et al. (2005). Selective oxidation of 5-hydroxymethyl-2-furaldehyde to furan-2, 5-dicarboxaldehyde by catalytic systems based on vanadyl phosphate. *Applied Catalysis A: General*, 197-204.
- Casale y Gomez. (1994). Catalytic method of hydrogenating glycerol. *U.S. Patent No. 52761181*.
- Chao, J. C. (s.f.). *Washington, DC: U.S. Patente n° 4,322,569*.
- Chiu et al. (2006). Dehydration of glycerol to acetol via catalytic reactive distillation. *AIChE Journal*, 3543-3548.
- CRT. (03 de 07 de 2015). *Consejo Regulador del Tequila*. Obtenido de <https://www.crt.org.mx/>
- Cuzens y Miller. (1997). Acid hydrolysis of bagasse for ethanol production. *Renewable Energy*, 285–290.
- Dale et al. (1996). Hydrolysis of lignocellulosics at low enzyme levels: application of the AFEX process. *Bioresource Technology* , 111-116.
- Dasari et al. (2005). Low-pressure hydrogenolysis of glycerol to propylene glycol. *Applied Catalysis A: General* 281 (1-2), 225-231.
- Datta y Henry. (2006). Lactic acid: recent advances in products, processes and technologies—a review. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 1119-1129.
- De Bari et al. (2002). Ethanol production at flask and pilot scale from concentrated slurries of steam-exploded aspen. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 41, 1745–1753.
- Demirbas y Fatih. (2009). Biorefineries for biofuel upgrading: A critical review. *Applied Energy* xxx.
- Dias et al. (2007). Modified versions of sulfated zirconia as catalysts for the conversion of xylose to furfural. *Catalysis letters*, 151-160.
- Ebringerova, A., & Heinze, T. (2000). Xylan and xylan derivatives-biopolymers with valuable properties, 1. Naturally occurring xylans structures, procedures and properties. Ebringerova, A.; Heinze, T. *Xylan and xylan derivatives-biopolymers with valuable properties, 1. NaturaMacromol. Rapid Commun.*, 21, 542–556.
- FAO. (2008). *El estado mundial de la agricultura y la alimentación. Biocombustibles: perspectivas, riesgos y oportunidades*. FAO (Organización de las Naciones Unidas para la agricultura y la alimentación). (2008). El estado mundial de la agricultura y la alimentación. Viale delle Terme di Caracalla 00153 Roma, Italia. .
- G. J. M. Gruter, L. E. (2009). *Furanix Technologies Patente n° WO2009030512*.
- Gámez, S. G.-C. (2006). Study of the hydrolysis of sugar cane bagasse using phosphoric acid. Gámez, S., González-Cabriales, J.J, Ramírez, J.A., Garrote, G., Vázquez, M., 2006. *Study of Journal of Food Engineering*, 74, 78–88.

- Girisuta y Heeres. (2006). A kinetic study on the decomposition of 5-hydroxymethylfurfural into levulinic acid. *Green Chemistry*, 701-709.
- Gurgel, P. F. (1998). Evaluation of sugarcane bagasse acid hydrolyzate treatments for xylitol production. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 15, 309-312.
- Hale, W. (1934). The Farm Chemurgic: Farmward the Star of Destiny Lights Our Way. *The Stratford company, California*.
- Hamelinck et al. (2005). Ethanol from lignocellulosic biomass: techno-economic performance in short-, middle and long-term. *Biomass and Bioenergy*, 28, 384–410.
- Hari Krishna et al. (1998). Simultaneous saccharification and fermentation of pretreated sugar cane leaves to ethanol. *Process Biochemistry*, 825–830.
- Hu et al. (2008). Conversion of fructose to 5-hydroxymethylfurfural using ionic liquids prepared from renewable materials. *Hu, S., Zhang, Z., Zhou, Y., Han, B., Fan, H., Li, W., ... & Xie, Y. (2008). Conversion of fructose to 5Green Chemistry*, 1280-1283.
- Hua-Jiang Huang, e. a. (2010). Process modeling and analysis of pulp mill-based integrated biorefinery with hemicellulose pre-extraction for ethanol production: A comparative study. *Bioresource Technology* 101, 624-631.
- Ilmén et al. (2007). Efficient production of L-lactic acid from xylose by *Pichia stipitis*. *Applied and environmental microbiology*, 117-123.
- IMCO. (2008). *Elementos para Mejorar la Competitividad del Transporte de Carga*.
- Iñiguez-Covarrubias, G. D.-T.-D.-H. (2001). Utilization of by-products from the tequila industry. Part 2: potential value of Agave tequilana Weber azul leaves. *Bioresource Technology*, 101-108.
- James et al. (2010). Towards the conversion of carbohydrate biomass feedstocks to biofuels via. *Energy & Environmental Science*, 1833–1850.
- Jenkins, T. (2008). Toward a biobased economy: Examples from the UK. Biofuels, Bioproducts and Biorefining 2. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining, Vol. 2*, 133-134.
- Jin, Q. Z. (2011). Kinetic characterization for hemicellulose hydrolysis of corn stover in a dilute acid cycle spray flow-through reactor at moderate conditions. *Biomass and Bioenergy*, 4158–4164.
- Kamm, B. &. (2004). Principles of biorefineries. *Applied microbiology and biotechnology*, 64(2), 137-145.
- Khiyami et al. (2005). Detoxification of corn stover and corn starch pyrolysis liquors by *Pseudomonas putida* biofilms. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 53, 2978–2987.

- Koegel et al. (1999). Alfalfa fiber as a feedstock for ethanol and organic acids. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 105–115.
- Kukk et.al. (2011). Reed canary grass biomass yield and energy use efficiency in Northern European pedoclimatic conditions. Kukk, L., Roostalu, H., Suuster, E., Rossner, H., Shanskiy, M., & Astover, A. (2011). Reed canary grass biomass yield aBiomass and Bioenergy, Kukk, L., Roostalu, H., Suuster, E., Rossner, H., Shanskiy, M., & Astover, A. (2011). Reed canary grass biomass yield4407-4416.
- Kurian et. al. (2013). Feedstocks, logistics and pre-treatment processes for sustainable lignocellulosic biorefineries: Acomprehensive review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 25, 205–219.
- Kuzuyama. (2002). Mevalonate and nonmevalonate pathways for the biosynthesis of isoprene units. *Bioscience, biotechnology, and biochemistry*, 1619-1627.
- Ladero et al. (2007). Ladero, V., Ramos, A.,High-level production of the low-calorie sugar sorbitol by *Lactobacillus plantarum* through metabolic engineering. Ladero, V., Ramos, A., Wiersma, A., Goffin, P., Schanck, A., Kleerebezem, M., ... & Hols, P. (2007). High-level production of the low-calorie sApplied and environmental microbiology,, 1864-1872.
- Lahr, D. S. (2005). Effect of sulfur and temperature on rutheniumcatalyzed. *Journal of Catalysis* 232, 386-394.
- Laser et al. (2002). A comparison of liquid hot water and steam pretreatments of sugar cane bagasse for bioconversion to ethanol. *Bioresource Technology*, 81, 33–44.
- Leksawasdi, N. J. (2001). Mathematical modelling of ethanol production from glucose/xylose mixtures by recombinant *Zymomonas mobilis*. . *Biotechnology Letters*, 1087-1093.
- Lopez, M. G.-M.-D. (2003). Molecular structures of fructans from *Agave tequilana* Weber var. azul. Lopez, M. G., Mancilla-Margalli, N. A., & Mendoza-Diaz, G. (2003). Molecular strucJournal of Agricultural and Food Chemistry,, 7835-7840.
- Lynd et al. (2002). Microbial cellulose utilization: fundamentals and biotechnology. *Microbiology and Molecular Biology Reviews*, 506–577.
- Martínez et al. (2000). Effects of Ca(OH)₂ treatments (“Overliming”) on the composition and toxicity of bagasse hemicellulose hydrolysates. *Biotechnology and Bioengineering* , 526–536.
- Meynial-Salles et al. (2008). A new process for the continuous production of succinic acid from glucose at high yield, titer, and productivity. *Biotechnology and bioengineering*, 129-135.
- Moncada et al. (2013). Selection of Process Pathways for Biorefinery Design Using Optimization Tools: A Colombian Case for Conversion of Sugarcane Bagasse to Ethanol, Poly-3-hydroxybutyrate (PHB), and Energy. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 4132-4145.

- Moncada et al. (2014). Evolution from biofuels to integrated biorefineries: techno-economic and environmental assessment of oil palm in Colombia. *Journal of Cleaner Production*, 1-9.
- Moncada J., E.-H. M. (2013). Techno-economic analysis for a sugarcane biorefinery: Colombian case. *Bioresource Technology*, 533-543.
- Moncada, J. B. (2012). *DESIGN AND EVALUATION OF SUSTAINABLE BIOREFINERIES FROM FEEDSTOCKS IN TROPICAL REGIONS*. Universidad Nacional de Colombia sede Manizales: Tesis doctoral.
- Morales-Rodriguez, R. G. (2011). A Mathematical model for simultaneous saccharification and co-fermentation (SSCF) of C6 and C5 sugars. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 185-191.
- Mosier et al. (2005). Features of promising technologies for pretreatment of lignocellulosic biomass. *Bioresour Technol*, 673-686.
- Mouloungui, Z. Y. (1996). *Fr. Eur. Patente n° EP0739888*.
- Mussatto et al. (2013). Techno-economic analysis for brewer's spent grains use on a biorefinery concept: The Brazilian case. *Bioresource Technology* 148, 302-310.
- Mussatto, S. I. (2004). Alternatives for detoxification of diluted-acid lignocellulosic hydrolyzates for use in fermentative processes: a review. . *Bioresource Technology*, 1-10.
- Nagel, J. (2000). Determination of an economic energy supply structure based on biomass using a mixed-integer linear optimization model. *Ecological Engineering*, 91-102.
- Negro et al. (2003). Hydrothermal pretreatment conditions to enhance ethanol production from poplar biomass. *Applied Biochemistry and Biotechnology* , 105–108, 87–100.
- Ng, T. K. (1983). Production of feedstock chemicals. *Science*, 733-740.
- Nguyen Le Truong, Leif Gustavsson. (2012). Integrated biomass-based production of district heat, electricity, motor. *ELSELVIER*, 1.
- Nobel. (1994). Remarkable agaves and cacti. *New York: Oxford University Press*.
- NREL. (2011). Process Design and Economics for Biochemical Conversion of Lignocellulosic Biomass to Ethanol. *Technical Report NREL*.
- NREL, E. (28 de 09 de 2015). *National Renewable Energy Laboratory*. Obtenido de <http://www.nrel.gov/biomass/biorefinery.html>
- Nunez, H. M. (2011). Agave for tequila and biofuels: an economic assessment and potential opportunities. *GCB Bioenergy*, 43-57.
- Ogier et al. (1999). Production d'éthanol à partir de biomasse lignocellulosique. *Oil & Gas . Science and Technology – Revue de l'IFP*, 67–94.

- ONU. (2009). *PORTAL DE LA LABOR DE LAS NACIONES UNIDAS SOBRE EL CAMBIO CLIMÁTICO*. Obtenido de PROTOCOLO DE KYOTO: http://unfccc.int/portal_francophone/essential_background/kyoto_protocol/items/3274.php
- Pan et al. (2005). Biorefining of softwoods using ethanol organosolv pulping: preliminary evaluation of process streams for manufacture of fuel-grade ethanol and co-products. *Biotechnology and Bioengineering*, 473–481.
- Papatheofanous et al. (1998). Optimizing multisteps mechanical–chemical fractionation of wheat straw components. *Industrial Crops and Products*, 7, 249–256.
- Parajo, J. C. (1998). Biotechnological production of xylitol. Part 3: Operation in culture media made from lignocellulose hydrolysates. *Bioresource Technology*, 66(1), 25-40.
- Parajó, J. C. (1998). Biotechnological production of xylitol. Part 1: Interest of xylitol and fundamentals of its biosynthesis. *Bioresource Technology*, 65, 191–201.
- Paripok et al. (2013). Improvement of lignocellulosic biomass in planta: *Biomass and Bioenergy* 58, 390-402.
- PEMEX. (08 de Abril de 2015). *Boletín Nacional 36 PEMEX*. Obtenido de http://www.pemex.com/saladeprensa/boletines_nacionales/Paginas/2015-036-nacional.aspx
- Peng, F. R. (2009). Comparative study of hemicelluloses obtained by graded ethanol precipitation from sugarcane bagasse. *Journal of agricultural and food chemistry*, 57(14), 6305-6317.
- Petersen et al. (2010). Technology development for the production of biobased products from biorefinery carbohydrates—the US Department of Energy’s “Top 10” revisited. *Green Chemistry*, 525-728.
- Petersen y Werpy. (2004). Top Value Added Chemicals from Biomass Volume I—Results of Screening for Potential Candidates from Sugars and Synthesis Gas. *Biomass*.
- Pitt, W. W. (1983). Recovery of ethanol from fermentation broths using selective sorption–desorption. *Biotechnology and bioengineering*, 123-131.
- Posada et al. (2012). Design and analysis of biorefineries based on raw glycerol: Addressing. *Bioresource Technology* 111, 282–293.
- Posada y Cardona. (2010). Análisis de la refinación de glicerina obtenida como co-producto en la producción de biodiesel (Validation of glycerin refining obtained as a by-product of biodiesel production). *Ingeniería y Universidad* 14, 2-27.
- Qi et al. (2008). Selective conversion of D-fructose to 5-hydroxymethylfurfural by ion-exchange resin in acetone/dimethyl sulfoxide solvent mixtures. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 9234-9239.

- Randall, D. &. (1991). UK. Eur. Patente n° EP, 419114.
- Rezzoug y Capart. (1996). Solvolysis and hydrotreatment of wood to provide fuel. *Biomass and Bioenergy*, 343–352.
- Rincón, L. E. (2014). Techno-economic analysis of the use of fired cogeneration systems based on sugar cane bagasse in south eastern and mid-western regions of Mexico. *Rincón, L. E., Becerra, L. A., Moncada, J., & Cardona, C. A. (2014). Techno-economic analysis of the use of fired cogeneration systems based on sugWaste and Biomass Valorization*, 189-198.
- Rivera, E. C. (2006). Evaluation of optimization techniques for parameter estimation: Application to ethanol fermentation considering the effect of temperature. *Rivera, E. C., Costa, A. C., Atala, D. I., Maugeri, F., Maciel, M. R. W., & Maciel Filho, R. (2006). Evaluation of optimization techniques for param Process Biochemistry*, 1682-1687.
- Rodríguez-Chong et al. (2004). Hydrolysis of sugar cane bagasse using nitric acid: a kinetic assessment. *Journal of Food Engineering* , 143–152.
- Rodríguez, C. G. (1998). Biotechnological production of xylitol from agroindustrial residues. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 869–875.
- Rodríguez-Chong A, R. J. (2004). Hydrolysis of sugarcane bagasse using nitric acid: a kinetic assessment. *Journal of Food Engineering*, 61, 143-152.
- Rowell, J. S. (2008). Chemical Composition of Fibers in Paper and Composites from Agro-Based Resources. 283(150), 83-134.
- Sacramento-Rivero et. al. (2010). DIAGNÓSTICO DEL DESARROLLO DE BIORREFINERÍAS EN MÉXICO. *Revista Mexicana de Ingeniería Química*, Vol. 9, N°3, 261-283.
- Saha et al. (2005a). Dilute acid pretreatment, enzymatic saccharification, and fermentation of rice hulls to ethanol. *Biotechnology Progress* , 816–822.
- Saka, H. R. (2012). Holocellulose Determination in Biomass. *Green Energy Technol.*, 108, 135–140.
- Sánchez y Cardona. (2008). Trends in biotechnological production of fuel ethanol. *Bioresource Technology* 99, 5270-5295.
- Sheldon, R. A. (2013). Green and sustainable manufacture of chemicals from biomass: state of the art. *Royal Society of Chemistry*.
- Somerville. (2007). Biofuels. *Current Biology*, 17, 115-119.
- Sun, Y., Cheng, J. (2002). Hydrolysis of lignocellulosic materials for ethanol production: a review. *Bioresource Technology*, 83, 1–11.
- Suppes et. al. (2005). Low-pressure hydrogenolysis of glycerol to propylene glycol. *Applied Catalysis*, 225-231.

- Teixeira et al. (1999a). Alkaline and peracetic acid pretreatments of biomass for ethanol production. *Applied Biochemistry and Biotechnology* , 77–79, 19–34.
- Tochampa, W. S. (2005). A model of xylitol production by the yeast *Candida mogii*. *Bioprocess and biosystems engineering*, 28(3), , 175-183.
- Truong et al. (2013). Integrated biomass-based production of district heat, electricity, motor fuels and pellets of different scales. *Applied Energy* 104, 623–632.
- Tsukuda et al. (2007). Production of acrolein from glycerol over silica-supported heteropoly acids. *Catalysis Communications*, 1349-1353.
- V. Karkania, E. F. (2011). Review of sustainable biomass pellets production – A study for agricultural. *ELSEVIER*.
- Vancauwenberge et al. (1990). Bacterial conversion of glycerol to beta-hydroxypropionaldehyde. *Vancauwenberge, J. E., Slininger, P. J., & Bothast, R. J. (1990). Bacterial cApplied and environmental microbiology*, 329-332.
- Varga et al. (2004). High solid simultaneous saccharification and fermentation of wet oxidized corn stover to ethanol. *Biotechnology and Bioengineering* , 567–574.
- Verdeguer et al. (1993). Catalytic-oxidation of HMF to 2, 5-Furandicarboxylic Acid. *Journal of Molecular Catalysis*, 327-344.
- Vollenweider y Lacroix. (2004). 3-Hydroxypropionaldehyde: applications and perspectives of biotechnological production. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 16-27.
- Weissermel y Arpe. (2003). Aromatics—Production and Conversion. *Industrial Organic Chemistry*, 313-336.
- Wooley, R. J. (1996). *Development of an ASPEN PLUS physical property database for biofuels components* Golden. National Renewable Energy Laboratory.
- Yu y Zhang. (2003). Pretreatments of cellulose pyrolysate for ethanol production by *Saccharomyces cerevisiae*, *Pichia* sp. YZ-1 and *Zymomonas mobilis*. *Biomass and Bioenergy*, 24, 257–262.
- Zeikus, J. G. (1980). Chemical and fuel production by anaerobic bacteria. *Annual Reviews in Microbiology*, 34(1), 423-464.
- Zhang M., E. C. (1995). Metabolic engineerinf of a pentose metabolism pathway in *zymomonas mobilis*. *Science*, 240-243.