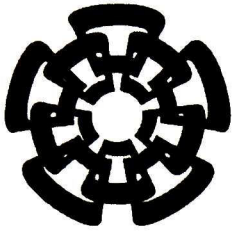


CT-878-551

DOM-2015



Centro de Investigación y de Estudios Avanzados
del Instituto Politécnico Nacional
Unidad Guadalajara

Modelado y Control de un Reactor Experimental para la Autohidrólisis de Paja de Trigo

Tesis que presenta:

Germán Díaz Sánchez
para obtener el grado de:

Maestro en Ciencias
en la especialidad de:

Ingeniería Eléctrica
Directores de Tesis

CINVESTAV
IPN
ADQUISICION
LIBROS

Dr. Arturo del Sagrado Corazón Sánchez Carmona
Dr. Carlos González Figueredo

CI SIF.	CT00779
CT NO.	CT-878-SS1
REC'D:	09-10-2015
PROCL.	200.2015

Modelado y Control de un Reactor Experimental para la Autohidrólisis de Paja de Trigo

**Tesis de Maestría en Ciencias
Ingeniería Eléctrica**

Por:

Germán Díaz Sánchez

Ingeniero en Comunicaciones y Electrónica

Universidad de Guadalajara 1998-2002

Becario de CONACyT, expediente no. 281025

Directores de Tesis

Dr. Arturo del Sagrado Corazón Sánchez Carmona

Dr. Carlos González Figueredo

CINVESTAV del IPN Unidad Guadalajara, Diciembre de 2014.

RESUMEN

En este trabajo se realiza el modelado matemático y la caracterización del comportamiento dinámico de un reactor experimental que realiza el pretratamiento térmico de paja de trigo. Dicho reactor somete la biomasa a 3 procesos en secuencia: extrusión, hidrólisis térmica a presión y explosión de vapor.

Se construyó un modelo dinámico que describe el proceso de hidrólisis térmica. Este modelo se desarrolló en la forma de ecuaciones diferenciales ordinarias que describe el cambio de concentración de las especies principales presentes en el reactor.

Como una estrategia de modelado alternativa, se entrenó un modelo de redes neuronales artificiales (perceptrón multicapa), a partir de datos obtenidos mediante una serie de experimentos computacionales.

Como parte de este trabajo se realizaron una serie de diversos experimentos para caracterizar el comportamiento y operación del reactor. Los modelos propuestos fueron validados experimentalmente con el comportamiento obtenido del reactor.

Con la finalidad de sistematizar los procedimientos de operación del reactor, se implementó un sistema de control de procedimientos basado en los estándares propuestos por el modelo ISA-88.

Posteriormente, con el objetivo de cerrar el lazo de control, se utilizó el modelo propuesto para la hidrólisis térmica para el diseño una ley de control capaz de regular la conversión de azúcares dentro del reactor.

ABSTRACT

In this study the characterization of the dynamic behavior of an experimental bio-reactor performed pretreating wheat straw is made. In this reactor, the biomass is subjected to three sequential processes: extrusion, thermal pressure hydrolysis and steam explosion.

A dynamic model describing the thermal hydrolysis process was constructed. This model was developed in the form of ordinary differential equations which describes the concentration change of the componentes inside the reactor.

As an alternative modeling strategy, a model of artificial neural networks (multilayer perceptron) using data from a series of computational experiments were trained.

As part of this work, a number of different experiments were performed to characterize the behavior and operation of the reactor. The models proposed were validated experimentally.

In order to systematize the methods of operation of the reactor, a control system based on the procedures proposed by the ISA-88 standard model was implemented.

Subsequently, in order to close the control loop, a control law capable of regulating the conversion of sugars into the reactor is designed, it was based on the proposed model for thermal hydrolysis.

AGRADECIMIENTOS

Primero que nada agradezco a mis padres por todo el apoyo que siempre me han brindado en mis estudios. A mi madre Isela que sin su apoyo incondicional nada de esto no sería posible. A mis hermanos, Kevin y Daniel que siempre han estado ahí. A mi tios Elfa y José Luis con quienes viví parte de mi estancia en la maestría. A toda mi familia que de alguna u otra manera siempre estaban al pendiente de mí (echándome porras), gracias por ser parte de mi vida.

A mis asesores Dr. Arturo Sánchez Carmona y Dr. Carlos Gonzalez Figueredo por brindarme su tiempo, paciencia y conocimiento durante el desarrollo de esta tesis y por ser ejemplo para mi desarrollo profesional.

A todos mis amigos de generación gracias por la experiencia de vida, por su apoyo y por todos momentos vividos.

A mis amigos del Laboratorio de Biocombustibles, que me ayudaron en gran medida durante la realización de este trabajo.

Al personal de tecnologías "Hooke" que se encargaron de la construcción del reactor y que ayudaron con todos los inconvenientes que se fueron presentando.

Agradezco al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por la beca de maestría 281025 y al CINVESTAV Unidad Guadalajara por el apoyo brindado durante el posgrado.

Y a todas aquellas personas que no mencionó aquí, pero que de alguna u otra manera tuvieron que ver con mi posgrado.

Muchas gracias.

ÍNDICE GENERAL

Resumen	I
Abstract	II
Agradecimientos	III
1. Introducción	1
1.1. Justificación	2
1.2. Objetivos	3
1.3. Organización del Trabajo	3
2. Fundamento Teórico y Antecedentes	5
2.1. Proceso de Producción de Etanol	5
2.2. Pretratamiento de Material Lignocelulósico	6
2.2.1. Pretratamiento Físico	7
2.2.2. Pretratamiento Químico	8
2.2.3. Pretratamiento Físico-Químico	9
2.2.4. Pretratamiento Biológico	11
2.3. Diseño de Reactores de Pretratamiento Experimentales	12
2.4. Modelado de Reactores de Pretratamiento	13
2.4.1. Modelos Cinéticos de Autohidrólisis	13
2.4.2. Modelado Matemático de Reactores	13
2.4.3. Redes Neuronales Artificiales	24
3. Sistema Experimental	32
3.1. Descripción del Reactor Experimental	32
3.2. Metodología Experimental	38

ÍNDICE GENERAL

4. Modelado Matemático	39
4.1. Ecuaciones Estequiométricas de la Autohidrólisis de Paja de Trigo	39
4.2. Modelo de Referencia: Reactor por Lotes	40
4.3. Modelo Dinámico del Reactor Continuo de Autohidrólisis	42
4.4. Aproximación de Redes Neuronales Artificiales al Reactor de Autohidrólisis	45
4.5. Diseño de Ley de Control .	46
5. Resultados	50
5.1. Comportamiento de Lazo Abierto del Reactor Experimental	50
5.1.1. Validación Experimental del Modelo Propuesto	50
5.2. Comportamiento de Lazo Abierto del Modelo de RNA	54
5.3. Dinámica de Lazo Cerrado del Reactor	56
6. Conclusiones y Trabajo Futuro	60
6.1. Conclusiones .	60
6.2. Trabajo Futuro	61
A. Resultados de los experimentos en el reactor de pretratamiento	63
B. Publicaciones	71

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN

La producción de etanol y otros bio-productos de interés comercial a partir de biomasa lignocelulósica está adquiriendo cada vez más relevancia, debido a que esta materia prima tiene un bajo al costo, una amplia disponibilidad, un alto contenido en azúcares y que no compite con los alimentos (como los casos del maíz y la caña de azúcar, entre otros). Los materiales lignocelulósicos (MLC) son una fuente atractiva de azúcares fermentables para uso industrial; sin embargo, su estructura química y factores de composición dificultan la digestibilidad enzimática de la celulosa que esta presente en la biomasa lignocelulósica [36].

Principalmente hay dos procesos involucrados en la conversión de MLC en etanol: el pretratamiento que consiste en la hidrólisis de celulosa y hemicelulosa en los MLC para producir azúcares, y la etapas conjuntas de sacarificación y fermentación que se encargan de la conversión de azúcares en etanol. Basado en las tecnologías actuales, el costo de la producción de etanol a partir de MLC es relativamente alto y los principales retos/desafíos son los bajos rendimientos y el alto costo del proceso de hidrólisis [56].

Este trabajo se centra en la etapa de pretratamiento. Esta etapa es una parte esencial para el éxito en la producción de etanol, debido a que es la primera etapa en el proceso y afecta en gran medida el rendimiento de las etapas de sacarificación y fermentación. Además de representar uno de los principales costos en el proceso, es la segunda etapa más cara en la conversión de MLC en etanol basado en hidrólisis enzimática [36]. Por lo tanto, el desarrollo de modelos adecuados para el diseño y optimización de esta etapa es de gran interés, tanto desde el punto de vista académico como industrial.

1.1. Justificación

Actualmente, el pretratamiento se ha convertido en una línea de investigación de gran interés en el Laboratorio de Biocombustibles del Centro de Investigación y Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional (CINVESTAV), Unidad Guadalajara. En esta unidad se realiza la investigación de diversos tipos de pretratamiento, utilizando la paja de trigo como materia prima [45].

Como parte del desarrollo tecnológico de la etapa de pretratamiento, se han estudiado una gran variedad de técnicas, que involucran procedimientos mecánicos, termomecánicos y termoquímicos que alteran la estructura y composición química de la biomasa para mejorar la conversión enzimática.

Dentro de las tecnologías de pretratamiento se encuentra la autohidrólisis, que es el desdoblamiento de la molécula en ciertos compuestos orgánicos por acción de un catalizador, en este caso vapor de agua a alta presión.

La autohidrólisis ha surgido como una alternativa interesante debido a que es más barata, tiene un menor impacto ambiental, requiere una menor inversión de capital, tiene mayor potencial de eficiencia energética, no utiliza productos químicos (ácidos), por lo que las condiciones del proceso son menos peligrosas [7][16]. Teniendo en consideración estas ventajas, la autohidrólisis se ha adoptado como una técnica de estudio y experimentación en el Laboratorio de Biocombustibles del CINVESTAV

Como parte de uno de los proyectos de investigación del Laboratorio de Biocombustibles del CINVESTAV, se diseñó y construyó un reactor tubular continuo para el pretratamiento por autohidrólisis. Dicho reactor somete la biomasa a tres procesos en secuencia: extrusión, autohidrólisis térmica y explosión de vapor. El diseño y construcción de este reactor estuvo inspirado en los reactores de pretratamiento a escala piloto/semi-piloto que actualmente son parte de las tecnologías bajo prueba en plantas de demostración para la producción de etanol a partir de MLC o que se han construido en otros centros de investigación [19] [37] [59].

Durante este trabajo de investigación, se realizó una revisión bibliográfica en el tema, mostrando que hasta la fecha no hay modelos que describan el comportamiento de estos reactores a escala semi-piloto, debido a que todo el modelado existente se centra únicamente en reactores por lotes a escala laboratorio, concentrándose en aspectos estequiométricos. Por lo tanto, la investigación con reactores a escala semi-piloto que involucren la construcción, automatización, modelado, caracterización, desarrollo de estrategias de control con la finalidad de garantizar una operación correcta de estos dispositivos y lograr condiciones óptimas para la maximización de rendimiento, resulta ser un proyecto atractivo, novedoso, retador y de gran interés en la producción de etanol a partir de material lignocelulósicos.

1.2. Objetivos

El objetivo general del presente trabajo es:

Estudiar el comportamiento dinámico del reactor experimental y desarrollar modelos matemáticos que lo reproduzcan, con el fin de diseñar esquemas de control para la regulación de concentraciones en este reactor.

Los objetivos específicos son los siguientes:

- Construcción de modelos matemáticos que describan de manera dinámica las transformaciones de los componentes de la biomasa durante la hidrólisis térmica dentro del reactor.
 - Construcción de un modelo no isotérmico, basado en balances de materia, con el fin de describir la dinámica de concentración de los componentes presentes en la autohidrólisis de la paja de trigo.
 - Diseño de un modelo por redes neuronales, como una alternativa de modelado para el comportamiento del reactor tubular continuo.
- Puesta en marcha, automatización y determinación de condiciones de operación del reactor.
 - Construcción del sistema de comunicación entre los sistemas de control y los procesos de operación.
 - Diseño e implementación de procedimientos para que el reactor realice el comportamiento deseado.
- Validación experimental de los modelos propuestos.
- Diseño de un esquema de control para regular las concentraciones de los componentes de la biomasa.

1.3. Organización del Trabajo

En el Capítulo 2 de esta tesis se presenta una breve introducción descriptiva de las tecnologías de pretratamiento, del modelado de reactores, los modelos y tecnologías existentes para la autohidrólisis de materiales lignocelulósicos y de herramientas alternativas para el modelado de estos sistemas, como son las redes neuronales artificiales (RNA). En el Capítulo 3 se presenta una descripción del reactor experimental y su operación. La estequiometría y el modelo de referencia son descritos en el Capítulo

4. También en este capítulo, se presentan 2 propuestas de modelado para el reactor: una aproximación de su dinámica de comportamiento basada en una serie de tanques agitados y la otra mediante una red neuronal (RNA). En el Capítulo 5 se muestran los resultados obtenidos de los modelos propuestos y una comparación entre los resultados de las experimentaciones realizadas y los que se obtuvieron por los modelos. Para completar la estrategia que se propone este trabajo, en este capítulo se presenta la dinámica del lazo cerrado del sistema de control del reactor, basado en un controlador del tipo PID. Finalmente, en el Capítulo 6 se exponen las conclusiones y trabajo futuro.

CAPÍTULO 2

FUNDAMENTO TEÓRICO Y ANTECEDENTES

2.1. Proceso de Producción de Etanol

El etanol se obtiene de la fermentación de azúcares, que provienen de fuentes directas que puedan proveer del sustrato fácilmente, por lo tanto la biomasa vegetal cumple con este requisito. Como principal fuente de almacenamiento de energía los vegetales tienen el almidón que es una cadena larga de glucosa presente principalmente en raíces, tubérculos, frutas y semillas; pero también como polisacárido de glucosa contiene la celulosa, que es parte del tejido de sostén de los vegetales difícilmente digerible [35].

El etanol de primera generación se obtiene de la fermentación de compuestos provenientes de vegetales comestibles que contengan un alto porcentaje de almidón y/o azúcares. En cambio, el etanol de segunda generación proviene de fuentes no comestibles que contienen un alto porcentaje de celulosa, por lo tanto no afecta mayormente otras áreas socio-económicas; contiene un gran potencial energético, debido a su alto contenido de azúcares de 5 y 6 carbonos, cercano al 66% de la masa total que eventualmente puede ser hidrolizado y fermentado para producir etanol [52].

Aproximadamente el material lignocelulósico corresponde al 50% de la biomasa total del planeta [52], lo que permite proyectar su uso a nivel industrial.

En la Figura 2.1 se muestran los procesos involucrados encargado de convertir el material lignocelulósico en etanol. Como primer factor importante está la utilización del material lignocelulósico adecuado, ya que las condiciones de operación varían según el sustrato, disponibilidad de azúcares fermentables y disponibilidad como materia prima. Otro factor importante es el pretratamiento a elegir, ya que estos pueden variar en tiempo, costos y condiciones de operación según se estime. La principal función que tiene esta etapa es aumentar la superficie de reacción donde puedan actuar las enzimas hidrolíticas de polisacáridos.

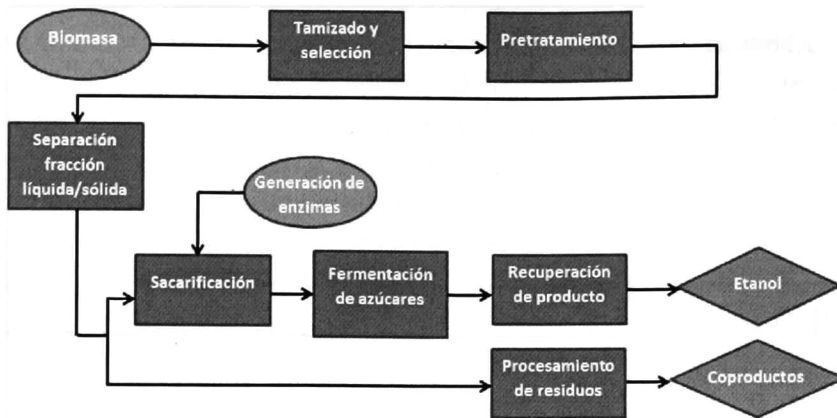


Figura 2.1: Procesos involucrados en la transformación del material lignocelulósico a etanol

Por último, están las estrategias que involucran la sacarificación y fermentación a utilizar que es precisamente donde se produce el etanol por medio de la actividad de algún microorganismo.

En estudios exploratorios anteriores [50] se estima que realizar una planta de etanol no es atractivo económicamente, por sus altos costos de operación, a menos que se considere el concepto de biorefinería que entrega co-productos al etanol de igual o mayor valor económico (ej. hidrogeno y electricidad, entre otros), que permitirían hacer rentable este tipo de proyectos. Entonces es de suma importancia hacer un estudio de factibilidad técnica sobre los parámetros relevantes que influyen directamente en los costos de operación como lo son los microorganismos fermentadores, enzimas hidrolíticas, tipo de pretratamiento, estrategia de fermentación, procesos de destilación y deshidratación de etanol.

2.2. Pretratamiento de Material Lignocelulósico

El pretratamiento es una herramienta importante para los procesos de conversión de polímeros de hidratos de carbono. Se requiere pretratamiento para alterar la estructura de la biomasa lignocelulósica, para hacer más accesible a las enzimas que convierten los polímeros de hidratos de carbono en azúcares fermentables, como se representa en el diagrama esquemático de la Figura 2.2. El objetivo de cualquier tecnología de pretratamiento es eliminar o reducir cualquier impedimento para mejorar la velocidad de la hidrólisis enzimática e incrementar la producción de azúcares fermentables provenientes de la hemicelulosa o celulosa [55] [3]. El pretratamiento por autohidrólisis [22] [61] puede incrementar significativamente el rendimiento de la hidrólisis enzimática de

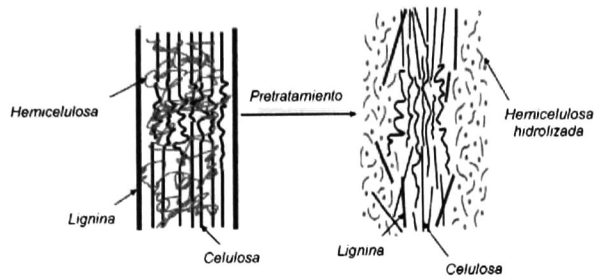


Figura 2.2: Diagrama esquemático de los objetivos del pretratamiento en los materiales lignocelulósicos [9].

materiales lignocelulósicos pretratados. Una multitud de diferentes tecnologías de pretratamiento han sido sugeridas durante las últimas décadas. Estas tecnologías pueden ser clasificadas en biológicas, físicas, químicas (o la combinación de estas), con base en las diferentes fuerzas o energías consumidas en el proceso de pretratamiento.

2.2.1. Pretratamiento Físico

Trituración mecánica

El objetivo del pretratamiento mecánico es una reducción de tamaño de partícula y cristalinidad lignocelulósica con el fin de aumentar la superficie específica y reducir el grado de polimerización. Esto puede ser producido por una combinación de astillado, trituración o molienda en función del tamaño de partícula final del material (10-30 mm después de astillado y 0.2-2mm después de la molienda)[56]. El requisito de potencia de este pretratamiento es relativamente alto, dependiendo del tamaño de partícula final y las características de biomasa. Teniendo en cuenta los requisitos de alta energía de molienda y el continuo aumento de los precios energía, es probable que este proceso no sea económicamente viable [18]. Sin embargo, la gran mayoría de las tecnologías de pretratamiento utilizan este proceso como una etapa previa a su proceso, debido a que requieren que la biomasa a tratar tenga las mismas características (tamaño, composición, etc.).

Extrusión

Es un método novedoso de pretratamiento físico prometedor para la conversión de biomasa para la producción de etanol. En la extrusión, los materiales se someten al calentamiento, mezclado y cizallamiento, lo que resulta en modificaciones físicas y químicas durante el paso a través de la extrusora. Los diferentes parámetros del reactor

deben tenerse en cuenta para lograr la mayor eficiencia en el proceso [24].

2.2.2. Pretratamiento Químico

El objetivo principal del pretratamiento químico es solubilizar las fracciones de hemicelulosa y celulosa de la biomasa, para hacerlas más accesibles a las enzimas. Sin embargo, este tipo de pretratamiento, al utilizar ácidos o bases, crea compuestos inhibidores que afectan los microorganismos en las etapas de sacarificación y fermentación.

Pretratamiento Alcalino

El objetivo del pretratamiento alcalino es el efecto que tienen algunas bases en la biomasa lignocelulósica. Los pretratamientos alcalinos aumentan la digestibilidad de la celulosa y son más efectivos para la solubilización de lignina, muestran menor solubilización de hemicelulosa y celulosa, que los procesos ácidos o hidrotérmicos [6].

El pretratamiento alcalino puede llevarse a cabo a temperatura ambiente y en tiempos que van de segundos a días. Este pretratamiento obtiene una menor degradación de azúcares que el pretratamiento ácido, además de que resulta ser más eficaz en residuos agrícolas que en los materiales de madera [26]. Sin embargo, se debe de tomar en cuenta la posible pérdida de azúcares fermentables y de la producción de compuestos inhibidores para optimizar las condiciones de pretratamiento.

Pretratamiento Ácido

Este tipo de pretratamientos se puede realizar con ácido concentrado o diluido. Además de la formación de compuestos inhibidores, se tienen los problemas de corrosión en los equipos y de recuperación de ácido, los cuales son inconvenientes importantes cuando se utilizan pretratamientos con ácido concentrado. Los altos costos de operación y mantenimiento reducen el interés de la aplicación del pretratamiento con ácido concentrado a escala comercial [62]. El pretratamiento con ácido diluido aparece como método más favorable para aplicaciones industriales y para este tipo de pretratamiento se han estudiado una amplia gama de biomásas lignocelulósicas. Este tipo de pretratamiento se ha aplicado en diferentes tipos de reactores, como de filtración, flujo de pistón, reactores por lotes y contracorriente con la biomasa lignocelulósica [57]. Se pueden realizar a altas temperaturas (ej. 180° C) con un tiempo de duración corto; o a bajas temperaturas (ej. 120° C) con mayores tiempos de residencia (30-90 min). Esta tecnología presenta la ventaja de que se solubiliza una fracción importante de hemicelulosa. Sin embargo, dependiendo de la temperatura del proceso, se detectan al-

gunos compuestos de degradación de azúcares, como el furfural y HMF (hidroximetil furfural), que afectan el metabolismo de microorganismos en la etapa de fermentación [49]. De cualquier manera, este pretratamiento genera menor cantidad de productos inhibidores que los pretratamientos de ácido concentrado.

Organosolv

Es una estrategia prometedora de pretratamiento, ya que se ha demostrado su potencial para la degradación de lignina en MLC [41]. Se pueden utilizar numerosas mezclas de disolventes acuosos u orgánicos, incluyendo metanol, etanol, acetona, etileno y alcohol tetrahidrofurfúrico, con el fin de solubilizar la lignina y proporcionar celulosa tratada adecuada para la hidrólisis enzimática [65]. En comparación con otros pretratamientos químicos, la principal ventaja del proceso de organosolv es la recuperación de lignina pura como un subproducto [66]. En algunos estudios las muestras de organosolv se combinan con ácidos catalizadores (HCl , H_2SO_4 , oxálico o salicílico) para romper los enlaces de hemicelulosa. Con la adición de ácidos, se puede conseguir un alto rendimiento de xilosa. Sin embargo, esta adición de ácido se puede evitar para una deslignificación satisfactoria mediante el aumento de temperatura del proceso (por encima de $185^\circ C$).

2.2.3. Pretratamiento Físico-Químico

Explosión de vapor

La explosión de vapor es el pretratamiento físico-químico más utilizado para la biomasa lignocelulósica. Es un pretratamiento hidrotérmico en el que la biomasa se somete a vapor presurizado durante un período de tiempo que varía de segundos a varios minutos, y luego de repente se somete a un proceso de despresurizado. Este pretratamiento combina las fuerzas mecánicas y efectos químicos debido a la hidrólisis (autohidrólisis) de grupos acetilo presentes en la hemicelulosa. La autohidrólisis tiene lugar cuando las altas temperaturas promueven la formación de ácido acético a partir de grupos acetilo; Además, el agua también puede actuar como un ácido a altas temperaturas. Los efectos mecánicos son causados porque la presión se reduce de repente y las fibras se separan debido a la descompresión explosiva. En combinación con la hidrólisis de hemicelulosa parcial y la solubilización, la lignina se redistribuye y en cierta medida se elimina del material [40]. La eliminación de hemicelulosa expone la superficie de celulosa y aumenta la accesibilidad de la enzima a las microfibras de celulosa.

Los factores más importantes que afectan a la eficacia de la explosión de vapor son el tamaño de partícula, la temperatura, el tiempo de residencia y el efecto combinado

de la temperatura (T) y el tiempo (t). Las temperaturas más altas dan como resultado un aumento de la eliminación de hemicelulosa de la fracción sólida y una digestibilidad de la celulosa mejorada, también promueven la mayor degradación de azúcar.

El proceso de explosión de vapor ofrece varias características atractivas en comparación con otras tecnologías de pretratamiento. Estos incluyen un menor impacto ambiental, menor inversión de capital, más potencial de eficiencia energética, productos químicos y condiciones del proceso menos peligrosas y la recuperación completa de azúcar [2]. Entre las principales ventajas, cabe mencionar la posibilidad de no adicionar algún ácido catalizador (a excepción de las maderas blandas), la recuperación de niveles altos de azúcar, los buenos rendimientos en la hidrólisis enzimática y su factibilidad en el desarrollo a escala industrial.

Además, aunque la posibilidad de evitar ácidos catalizadores se ha indicado anteriormente como una ventaja, la adición de un catalizador ácido ha sido también descrito como una manera de aumentar la digestibilidad de celulosa, para mejorar la hidrólisis de la hemicelulosa y, dependiendo de la temperatura, para disminuir la producción de compuestos de degradación [56]. Aunque la utilización de ácidos en explosión de vapor se ha introducido con algunas desventajas, algunos enfoques de pretratamiento (por ejemplo, explosión de SO_2) han incluido de adición de ácido externo (H_2SO_4) para catalizar la solubilización de la hemicelulosa, disminuir la temperatura óptima de pretratamiento y dar una hidrólisis parcial de la celulosa [58]. No obstante, los principales inconvenientes cuando se utilizan ácidos están relacionados con los requisitos de equipo y una mayor formación de compuestos de degradación [36]. En general, la explosión de vapor es considerada como uno de los métodos de pretratamiento más eficaz para el material lignocelulósicos [58].

Agua Caliente

Agua caliente es otro tratamiento hidrotérmico que no requiere una descompresión rápida y no utiliza ningún catalizador o productos químicos. La presión se aplica para mantener el agua en estado líquido a temperaturas elevadas (160 – 240° C) y provocar alteraciones en la estructura lignocelulósica.

El objetivo del agua caliente es principalmente solubilizar la hemicelulosa, hacer que la celulosa sea más accesible y evitar la formación de inhibidores. La suspensión generada después del pretratamiento se puede filtrar para obtener dos fracciones: una fracción sólida enriquecida de celulosa y una fracción líquida rica en hemicelulosa derivadas de azúcares. Para evitar la formación de inhibidores. El pH debe mantenerse entre 4 y 7 durante el pretratamiento, porque en este rango de valores de pH, los azúcares se retienen en forma oligomérica y la formación de monómeros se reduce al mínimo. Por lo tanto, la formación de productos de degradación también es menor [36].

El método de agua caliente ha demostrado que puede eliminar hasta el 80% de la hemicelulosa y mejorar la digestibilidad enzimática de material pretratado en materias primas herbáceas, tales como el rastrojo de maíz [36], el bagazo de la caña de azúcar [30] y paja de trigo [42].

En general, los pretratamientos de agua caliente son atractivos vistos desde un potencial ahorro de costos: ningún requisito catalizador y la construcción de reactores de bajo costo, debido al bajo potencial de corrosión. En comparación con la explosión de vapor, se obtiene una mayor recuperación de pentosas y menor formación de inhibidores; sin embargo, la exigencia de agua en el proceso y los requisitos energéticos son más altos. Este tipo de pretratamiento no se ha desarrollado a escala comercial.

2.2.4. Pretratamiento Biológico

El pretratamiento fúngico (por hongos) ha sido previamente explorado para mejorar la degradación de hemicelulosa y lignina en los materiales lignocelulósicos. Recientemente este enfoque biológico ha recibido una renovada atención como método de pretratamiento para mejorar la sacarificación enzimática de la biomasa lignocelulósica en los procesos de producción de etanol. Los pretratamientos biológicos emplean microorganismos (principalmente hongos) que degradan la lignina y hemicelulosa y en pequeña cantidad a la celulosa, que es más resistente que el resto de los componentes [51].

Diferentes clases de hongos como *Phanerochaete chrysosporium*, *Ceriporia lacerata*, *Cyathus stercoleris*, *Ceriporiopsis subvermispora*, *Pycnoporus cinnabarinus* y *Pleurotus ostreatus* han sido examinadas para diferentes tipos de biomasa lignocelulósica y los resultados muestran una alta eficiencia de deslignificación [26]. Incluso, el pretratamiento biológico por hongos ha sido combinado con el pretratamiento por organosolv, en el cual se tiene una sacarificación y fermentación simultáneas, para el proceso de producción de etanol [21]. Los resultados de otros estudios recientes han demostrado que el pretratamiento por hongos en paja de trigo, tienen una alta degradación de lignina si se pretratan durante 10 días (aislado fúngico RCK-1), dando lugar a una reducción en la carga de ácido para la hidrólisis, un aumento en la liberación de azúcares fermentables y una reducción en la concentración de inhibidores de la fermentación [25].

En general estos procesos biológicos ofrecen ventajas tales como el bajo costo de capital, bajo consumo de energía, que no hay necesidad de añadir productos químicos y condiciones ambientales suaves. Sin embargo, el principal inconveniente para el desarrollo de los métodos biológicos es la velocidad de hidrólisis, la cual, en comparación con otras tecnologías, resulta ser baja en la mayoría de los materiales lignocelulósicos.

2.3. Diseño de Reactores de Pretratamiento Experimentales

La biomasa lignocelulósica es comúnmente reconocida como una fuente sostenible de azúcares mixtos para la fermentación de los biocombustibles. Sin embargo sigue siendo un gran desafío, conseguir tener un proceso de conversión de lignocelulosa a gran escala [19].

Además de que la mayor parte de la investigación dedicada al proceso de pretratamiento se realiza en reactores por lotes, por los inconvenientes que presenta el aumentar la escala. Debido a que los ensayos a pequeña escala no reflejan plenamente las condiciones de funcionamiento de un pretratamiento a escala comercial, surge la incertidumbre si los experimentos de hidrólisis realizados a pequeña escala pueden ser extrapolados a plantas de mayor escala.

En 1996 el Departamento de Energía de los Estados Unidos comenzó a innovar en la producción de biocombustibles con la construcción de reactores de pretratamiento. Este departamento construyó y operó un reactor de pretratamiento para convertir la materia prima lignocelulósica en etanol, cuya capacidad era de 1 tonelada por día base seca [37].

Makishima y col. [33] investigaron el comportamiento de un reactor de flujo continuo a escala semi piloto para separar la fracción de hemicelulosa de la mazorca de maíz. Dicho reactor opera con una temperatura de 200° C por 10 minutos. Utilizando la misma materia prima, Schell y col. [53] construyeron un reactor de pretratamiento que opera con ácido sulfúrico diluido, el maíz se tuvo en el reactor por tiempos de residencia de 3 a 12 minutos, temperaturas de 165 – 195° C y concentraciones de H_2SO_4 del 0.5 al 1.4 %

Se han utilizado diferentes configuraciones y arquitecturas para la construcción de reactores para material lignocelulósico, Thomsen y col. [59] experimentaron con un reactor hidrotérmico que se basa en 2 reactores de pretratamiento acoplados, que incluyen hidrólisis ácida en bajas concentraciones, oxidación húmeda y explosión de vapor. Este sistema cuenta con una capacidad de 100 kg/hr y maneja temperatura alrededor de 190° C y 160° C.

En realidad, la construcción y experimentación de reactores de pretratamiento a escala industrial es un área poco explorada por todas las dificultades que esto conlleva. Cabe señalar el hecho de que ninguno de los reactores experimentales presentados anteriormente, utiliza un modelo matemático que describa su comportamiento.

2.4. Modelado de Reactores de Pretratamiento

2.4.1. Modelos Cinéticos de Autohidrólisis

Se han propuesto modelos cinéticos isotérmicos para la autohidrólisis en reactores por lotes, para los casos de i) madera de Eucalipto [13], ii) paja de arroz [67] y caña de azúcar [34]. Estos modelos están basados en cinéticas de primer orden pseudohomogéneas con una dependencia de la temperatura del tipo Arrhenius. Además de que dichos modelos no tomaron en cuenta el efecto significativo del periodo de precalentamiento para cada experimento por lotes.

También se han desarrollado modelos para la autohidrólisis no isotérmica como una alternativa para los casos de i) madera de Eucalipto [14], ii) mazorca de maíz [15] y cascara de cebada [12] [47] en reactores por lotes. En todos estos casos, el factor de severidad R_0 [39] [1] fue utilizado para dar una interpretación empírica de los efectos medidos. Lavoie y col. [31] y Romani y col. [46] le han agregado modificaciones al factor de severidad e incluso Kabel y col. [22] y Lee y col. [32] han propuesto la combinación de factores de severidad. Todos estos modelos con factor de severidad no puede simular el incremento o decremento de los valores de azúcares cuando cambia la temperatura de autohidrólisis.

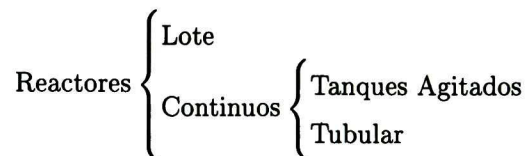
Los modelos mencionados anteriormente llevan a expresiones exponenciales. En los casos de paja de arroz [44] y *Leucaemna leucocephala* [10] se propusieron modelos polinomiales isotérmicos. Por otra parte, en el caso de la autohidrólisis de *Paulownia trihybrid*, se aplicó un modelo difuso neuronal [64]. Estos modelos empíricos toman en cuenta las ecuaciones cinéticas de las reacciones químicas durante la autohidrólisis.

En todos los casos mencionados arriba, se utilizó un proceso con solamente un reactor en lote. Yu y col. [63] propusieron un proceso de autohidrólisis, en el que se incluye un segundo reactor por lote, para lograr la completa sacarificación de hemicelulosa y celulosa de *Eucalyptus grandis*. El total de azúcar recuperada de este proceso fue superior a lo que se obtiene con solamente un reactor en lote. Finalmente, la posthidrólisis, puede convertir xilo-oligosacáridos que fueron producidos durante la autohidrólisis en monómeros de azúcar [43].

2.4.2. Modelado Matemático de Reactores

En los procesos químicos generalmente el reactor es el corazón de la planta.

Tipos de reactores homogéneos



Los reactores homogéneos se pueden clasificar según su modo de operación en reactores por lotes o continuos. A su vez, los reactores continuos se pueden clasificar en agitado tipo tanque o tubulares. Aquí se debe hacer una clara distinción entre los reactores: (i) tubular, (ii) empacado, y (iii) de flujo tapón (o pistón). El reactor tubular se refiere a un tipo de reactor homogéneo mientras que el empacado a un reactor catalítico. Reactor de flujo tapón se refiere a un modelo ideal. Dicho modelo puede usarse tanto para reactores empacados como tubulares [60].

La escala de producción es lo que determina cuál modo de operación es más rentable. Los procesos para los cuales la producción anual es pequeña, por ejemplo, producciones inferiores a $2,000 \text{ TM}^4/\text{año}$, la operación por lotes es una mejor opción económica. Entre mayor sea el valor agregado del producto, el proceso puede ser rentable aún para producciones inferiores a 1 TM anual. La gran ventaja que ofrecen los reactores por lotes es su flexibilidad. El mismo reactor puede usarse para realizar diferentes reacciones con cambios mínimos, o bien, si el proceso deja de ser rentable es fácil utilizarlo en algún otro proceso.

La operación continua es preferible cuando se procesan grandes cantidades y son rentables aún cuando exista un pequeño margen entre los precios de los productos y los reactivos. Los reactores continuos presentan la gran ventaja de que pueden ser automatizados lo cual conlleva normalmente una mejoría en la calidad de los productos.

Los reactores continuos a su vez los podemos clasificar en tubulares o de tanque agitado. Los reactores de tanque agitado generalmente se utilizan para reacciones a presiones moderadas o bajas y en las que la velocidad de reacción es relativamente baja, esto es, se requieren tiempos de residencia elevados. La agitación y una baja velocidad de reacción contribuyen a que sea fácil de mantener un excelente control de la temperatura. Los reactores tubulares se prefieren cuando se opera a presión elevada. Debe tomarse en cuenta que, para gases o vapores, al bajar la presión de operación se debe aumentar el tamaño del reactor tanto por consideraciones de tiempo de residencia como por la reducción en la concentración de los reactivos. Los reactores tubulares se prefieren sobre los de tanque agitado cuando el calor de reacción es muy grande. La razón del área de transferencia de calor al volumen de reactor es más grande para un reactor tubular; esto permite evitar de mejor manera las caídas de temperatura en reacciones endotérmicas o controlar mejor la temperatura para reacciones exotérmicas. Un buen controlador de temperatura permite evitar una reducción en la selectividad o causar daños irreversibles al catalizador.

Definiciones

Volumen de Reactor

Se utiliza la variable V_R para referirse al volumen de reactor. Volumen de reactor es el espacio que ocupa el fluido dentro de la cámara de reacción.

El volumen de reactor no incluye ni debe incluir el volumen ocupado por el agitador, su flecha o por mamparas, ni tampoco espacios "vacíos" por encima del nivel de material en caso de tratarse de un reactor que involucre esta fase. En caso de desearse calcular el volumen total del "recipiente", los volúmenes de estos últimos componentes se deberán agregar a V_R .

Tiempo espacial

El tiempo espacial, τ o espacio-tiempo se define como la razón del volumen del reactor V_R , al flujo volumétrico de la alimentación a las condiciones en que se introduce la alimentación. La definición se expresa mediante la siguiente ecuación:

$$\tau = \frac{V_R}{\dot{v}_0} \quad (2.1)$$

donde \dot{v}_0 es el flujo volumétrico de la alimentación a las condiciones de entrada. Se incluye el punto en la parte superior de esta variable para recalcar que es por unidad de tiempo.

El tiempo espacial se puede conceptualizar como el tiempo promedio que tardaría en salir un elemento de volumen de la alimentación si el flujo volumétrico fuese constante a lo largo de todo el reactor e igual al flujo de la alimentación. La velocidad espacial, con unidades de tiempo⁻¹, representa el número de volúmenes de reactor de alimentación a sus condiciones que se procesan por unidad de tiempo.

Tiempo de Residencia

Tiempo de residencia es el tiempo promedio que tarda un elemento de volumen de la alimentación a un reactor continuo en salir del volumen del reactor.

$$t = \int_0^{V_R} \frac{dV_R}{\dot{v}} \quad (2.2)$$

donde el flujo volumétrico, \dot{v} , es función de V_R .

Modelos Matemáticos de los Reactores Químicos

Reactor por Lotes

La Figura 2.3 muestra un reactor por lotes. El volumen de reactor que se calculará

mediante la ecuación de diseño, para el caso mostrado en la Figura 2.3, corresponde exclusivamente al volumen que ocupa el material. Para obtener o calcular el volumen interno total del recipiente deberán agregarse a V_R los volúmenes del agitador, mamparas y espacio libre de la parte superior. En caso de que se caliente o enfríe con un serpentín interno, éste también deberá considerarse dentro del cálculo de volumen total.

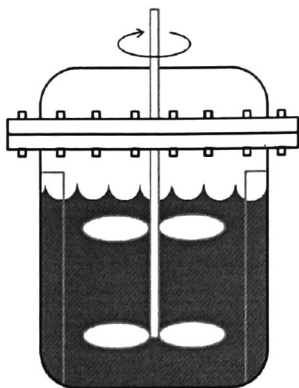


Figura 2.3: Representación esquemática de un Reactor por Lotes

La ecuación de diseño del reactor por lotes ideal se deriva de la ecuación de diseño general, comenzando con el balance de masa macroscópico del reactivo limitante por unidad de tiempo:

$$\left\{ \begin{array}{c} \text{Acumulación} \\ \text{del reactivo} \\ \text{limitante} \end{array} \right\} = \left\{ \begin{array}{c} \text{Entradas} \\ \text{de reactivo} \\ \text{limitante} \end{array} \right\} - \left\{ \begin{array}{c} \text{Salidas} \\ \text{de reactivo} \\ \text{limitante} \end{array} \right\} - \left\{ \begin{array}{c} \text{Consumo} \\ \text{por reacción} \\ \text{del } rl \end{array} \right\}$$

En caso de tratarse de un producto, el balance general queda de la siguiente manera:

$$\left\{ \begin{array}{c} \text{Acumulación} \\ \text{del producto} \\ i \end{array} \right\} = \left\{ \begin{array}{c} \text{Entradas} \\ \text{del producto} \\ i \end{array} \right\} - \left\{ \begin{array}{c} \text{Salidas} \\ \text{del producto} \\ i \end{array} \right\} - \left\{ \begin{array}{c} \text{Generación} \\ \text{por reacción} \\ \text{de } i \end{array} \right\}$$

En un reactor por lotes, los reactivos se alimentan al principio, la reacción avanza sin extraer productos y los productos se extraen al final para nuevamente cargar de reactivos y continuar una operación intermitente. La suposición más importante en que se basa este modelo establece que el volumen del reactor se encuentra perfectamente agitado. Esto implica que las concentraciones y temperatura son totalmente uniformes.

Dado que en un reactor por lotes las entradas y salidas del reactor son cero, para el reactivo limitante o producto, se define el balance de masa como:

$$\frac{dn_{r,l}}{dt} = 0 - 0 - (\pm r_{r,l})V_R \quad (2.3)$$

Donde $\frac{dn_{r,l}}{dt}$ es la acumulación del reactivo limitante y $r_{r,l}$ es la velocidad de reacción.

Si es un reactivo el signo en la ecuación es $-$ y si es un producto el signo es $+$.

Sustituyendo $n_{r,l} = C_{r,l}V_R$ en la Ecuación (2.3) (donde $C_{r,l}$ es la concentración del reactivo limitante), derivando bajo la suposición de que V_R es constante y eliminando esta última variable en ambos lados de la ecuación, se obtiene:

$$- \frac{dC_{r,l}}{dt} = (-r_{r,l}) \quad (2.4)$$

$$\frac{dC_i}{dt} = (+r_i) \quad (2.5)$$

La velocidad de reacción r indica lo deprisa que se efectúa la reacción y se mide la cantidad que se transforma en la unidad de tiempo. Sin duda la velocidad dependerá de la naturaleza de los reactivos, pero además interviene otros factores que permiten aumentar la velocidad que son el aumento de temperatura, y el uso de catalizadores.

Reactor de Flujo Pistón

El reactor de flujo pistón o tapón se refiere exclusivamente a un modelo y no a un tipo de reactor. Este modelo puede emplearse como base tanto para describir el comportamiento de reactores tubulares en que se realiza una reacción homogénea como, mediante pocas suposiciones adicionales, para modelar reactores catalíticos de lecho empacado. La Figura 2.4 muestra el principio de operación de un reactor de flujo pistón. En esta figura la alimentación se distribuye y pasa a través del reactor, y conforme avanza se presentan los cambios en la concentración, por lo que el segmento de material que tenga un mayor recorrido habrá tenido mas tiempo de reacción que los segmentos previos. Existen una gran variedad de diseños y posibles modos de operación, la configuración más adecuada dependerá de la fase en que se realiza la reacción, la velocidad másica, la velocidad de reacción, el calor de reacción, la cantidad de inertes, etc. Por supuesto que todos estos reactores también puede emplearse en forma adiabática y, de hecho, este modo de operación es muy frecuente en aplicaciones industriales.

El modelo de flujo pistón supone que no existe mezclado ni difusión en la dirección del flujo e ignora los efectos de entrada y salida al reactor. El modelo implica que no existe un perfil radial de la velocidad lineal, esto es, la velocidad es idéntica en todo el elemento de volumen que forma el disco o pistón. Esto implica que, para que el modelo flujo pistón sea aplicable, la operación debe caer dentro del régimen de flujo turbulento por lo que se desprecia el efecto de la condición de no-deslizamiento en la

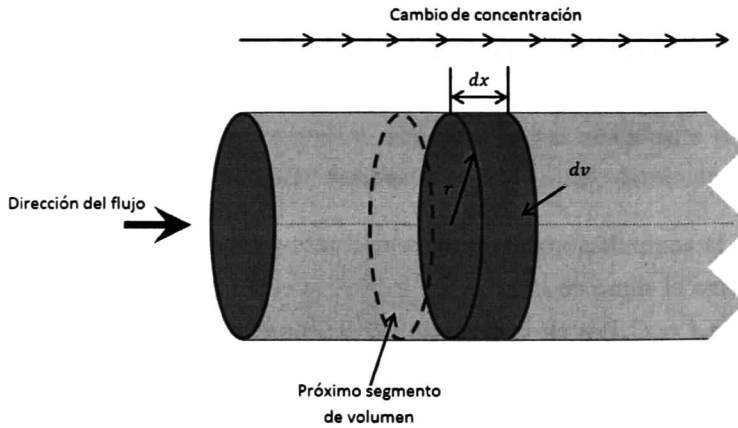


Figura 2.4: Diagrama de un reactor flujo pistón

pared del tubo. Sin embargo, la velocidad sí puede cambiar en la dirección axial si la densidad cambia, por ejemplo, si se trata de gases, y $\sum v_i \neq 0$ y/o la operación es no-isotérmica y/o no-isobárica. Auxiliándonos de la Figura 2.5, se puede visualizar lo anterior pensando que cada elemento de volumen formado por un disco se mueve como una unidad, pero su velocidad puede, si la densidad no es constante, cambiar conforme éste va moviéndose a lo largo de la longitud del reactor.

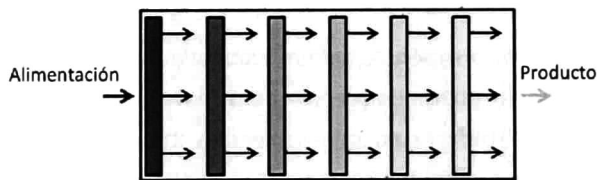


Figura 2.5: Representación esquemática de suponer flujo pistón

Para obtener la ecuación de diseño se comienza (al igual que en un reactor por lotes) con un balance macroscópico de masa para el reactivo limitante:

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Acumulación} \\ \text{del reactivo} \\ \text{limitante} \end{array} \right\} = \left\{ \begin{array}{l} \text{Entradas} \\ \text{de reactivo} \\ \text{limitante} \end{array} \right\} - \left\{ \begin{array}{l} \text{Salidas} \\ \text{de reactivo} \\ \text{limitante} \end{array} \right\} - \left\{ \begin{array}{l} \text{Consumo} \\ \text{por reacción} \\ \text{del rl} \end{array} \right\}$$

El balance macroscópico puede escribirse como:

$$(F_{rl})_{Entrada} - (F_{rl})_{Salida} - \int_0^{V_R} (-r_{rl})dV_R = 0 \quad (2.6)$$

El balance de masa expresado por la ecuación anterior es aparentemente idéntico al desarrollado para un reactor de tanque agitado y representado por la Ecuación (2.6). Esto no es ninguna sorpresa si se piensa que para un balance macroscópico de masa solo interesan entradas y salidas. Para el modelo de flujo pistón, la velocidad de reacción cambia conforme la mezcla reaccionante fluye a través del reactor. Derivando el balance macroscópico, se tiene:

$$(-dF_{rl}) - (r_{rl})dV_R = 0 \quad (2.7)$$

Sustituyendo el flujo del reactivo limitante en función de la fracción conversión:

$$dV_R = \frac{-dF_{rl}}{(-r_{rl})} = \frac{F_{rl0}df_{rl}}{(-r_{rl})} = \frac{\dot{V}_0 C_{rl0}df_{rl}}{(-r_{rl})} \quad (2.8)$$

$$\frac{dF_i}{dV_R} = (+r_i) \quad (2.9)$$

donde F_{rl0} es el flujo inicial del reactivo limitante y \dot{V}_0 es el flujo volumétrico inicial.

La forma anterior de la ecuación de diseño es la más práctica cuando ocurre más de una reacción independiente. Es aplicable a reactivos o productos. Si se prefiere trabajar con concentraciones puede sustituirse $dV_R = d\tau/\dot{V}_0$, que resulta de derivar la Ecuación (2.1), y $F_i = \dot{V}_0 C_i$ y emplear la siguiente forma alternativa:

$$\frac{dC_i}{d\tau} = (+r_i) \quad (2.10)$$

La Ecuación (2.10) supone que el flujo volumétrico permanece constante.

Comparación de modelos flujo pistón vs lote

La dificultad matemática del modelado de flujo pistón es idéntica a la de un reactor por lotes. Basta comparar las ecuaciones de diseño: la Ecuación (2.5) con la Ecuación (2.10)

Reactor Continuo de Tanque Agitado

La Figura 2.6 representa a un reactor continuo de tanque agitado (RCTA). Al igual que en los reactores por lote y flujo pistón, V_R se refiere exclusivamente al volumen de material que se mantiene dentro del reactor.

Se deduce la ecuación de diseño comenzando con un balance macroscópico de masa

para el reactivo limitante.

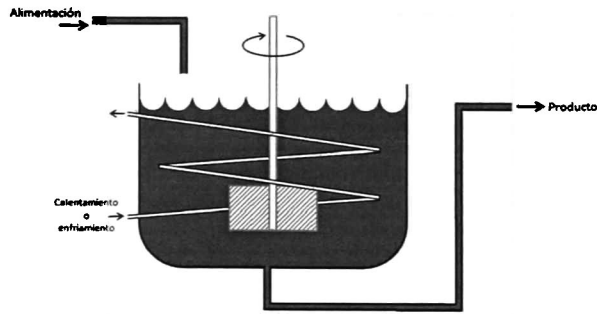


Figura 2.6: Representación esquemática de un Reactor Continuo de Tanque Agitado

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Entradas} \\ \text{del reactivo} \\ \text{limitante} \end{array} \right\} - \left\{ \begin{array}{l} \text{Salidas} \\ \text{de reactivo} \\ \text{limitante} \end{array} \right\} - \left\{ \begin{array}{l} \text{Consumo} \\ \text{por reacción} \\ \text{del } r_l \end{array} \right\} = \left\{ \begin{array}{l} \text{Acumulación} \\ \text{del reactivo} \\ \text{limitante} \end{array} \right\}$$

El balance macroscópico puede escribirse como:

$$(F_{rl})_{Entrada} - (F_{rl})_{Salida} - \int_0^{V_R} (-r_{rl}) dV_R = \text{Acumulacion} \quad (2.11)$$

El balance anterior representa un balance global entre la entrada y la salida del reactor, el tercer término considera lo que reaccionó en todo el interior del reactor.

El modelo ideal del reactor continuo de tanque agitado supone que el mezclado provocado por el agitador es suficiente para que todo el contenido del reactor tenga temperatura y concentraciones uniformes. Dos implicaciones surgen con el "mezclado perfecto":

- La concentración de la corriente de salida es idéntica a la concentración uniforme de la mezcla reaccionante dentro del reactor, y

la velocidad de reacción es uniforme y constante en todo el volumen de reactor y su valor corresponde a sustituir las condiciones de salida en la expresión de la velocidad de reacción.

Por lo tanto, se puede sacar como constante el término de la velocidad de reacción en la Ecuación (2.11) e integrar

$$F_{rl}Entrada - F_{rl}Salida - (-r_i)_{CondicionesdeSalida}(V_R) = 0 \quad (2.12)$$

Despejando

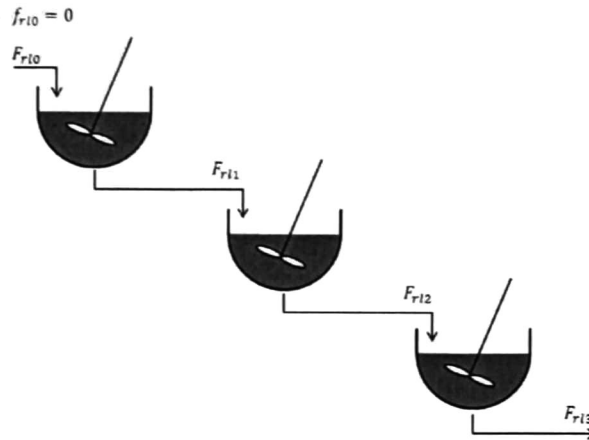


Figura 2.7: Tren de Reactores de Tanque Agitado en Serie

$$V_R = \frac{(F_{rl})_{Entrada} - (F_{rl})_{Salida}}{(-\tau_i)_{Condiciones de Salida}} \quad (2.13)$$

Es común que se utilicen trenes con varios reactores de tanque agitado conectados en serie, debido a esto las siguientes ecuaciones no suponen que la conversión de la alimentación sea igual a cero, salvo aquella que entra al primer reactor. La Figura 2.7 representa una batería de reactores de tanque agitado y muestra la nomenclatura empleada para los flujos. El subíndice k se referirá a la posición específica de cada reactor dentro del tren, correspondiendo 1 a aquel al que se introduce la alimentación fresca.

Adaptando la definición de fracción conversión a flujos, $f_{rl} \equiv \frac{n_{r10} - n_{rl}}{n_{r10}}$, tenemos

$$F_{rlk} = F_{r1k}(1 - f_{rlk}) \quad (2.14)$$

Sustituyendo en la Ecuación (2.13) y eliminando términos comunes con signo contrario

$$V_{Rk} = \frac{F_{r10}(f_{rlk} - f_{rlk-1})}{(-\tau_{rl})_k} \quad (2.15)$$

El subíndice en V_R se emplea por que los volúmenes de los reactores de un tren no necesariamente deben ser idénticos. El subíndice k en la velocidad de reacción enfatiza que ésta debe evaluarse a las condiciones de la corriente de salida de cada reactor. Tomando en cuenta que $F_{r10} = \dot{V}_0 C_{r10}$, tenemos:

$$\tau_k = \frac{V_{Rk}}{\dot{V}_0} = \frac{C_{r10}(f_{rlk} - f_{rlk-1})}{(-r_{rl})_k} \quad (2.16)$$

Esta es la ecuación de diseño para un reactor continuo de tanque agitado. La Ecuación (2.16) puede emplearse para modelar un solo reactor o también para algún reactor específico dentro de un tren de reacción. El *tiempo espacial*, τ_k , se refiere sólo al lapso de tiempo que transcurriría desde que un elemento de volumen entra hasta que sale del reactor k si el flujo volumétrico permaneciera constante e igual al de la alimentación original.

En caso de tratarse de reacciones múltiples se debe utilizar el balance molar de una especie independiente por reacción química independiente. Puesto que la Ecuación (2.13) es tan solo un balance molar aplicable por el reactivo limitante, rl , se puede generalizar esta ecuación para cualquier reactivo i como:

$$V_R = \frac{(F_i)_{Entrada} - (F_i)_{Salida}}{(-r_i)_{paracondicionesdeSalida}} \quad (2.17)$$

Ahora bien, el signo en $-r_i$ se utiliza para enfatizar que i es reactivo pero, de hecho, i en la formula anterior puede ser tanto reactivo como producto. Cambiando el signo arriba y abajo de la fracción, y considerando que puede haber más de un reactor, obtenemos:

$$V_{Rk} = \frac{F_{ik} - F_{ik-1}}{(+r_i)_k} \quad (2.18)$$

La Ecuación (2.18) es la ecuación de diseño recomendada cuando se tiene un sistema multireacción. También sin ninguna restricción son ciertas las relaciones $F_{i0} = \dot{V}_0 C_{i0}$, $F_{i1} = \dot{V}_1 C_{i1}$, $F_{i2} = \dot{V}_2 C_{i2}$, etc.

Comparación de modelos RCTA vs flujo pistón

Retomando la Ecuación (2.9) para el comportamiento de una reacción en un reactor de flujo pistón, se tiene

$$\frac{dF_i}{dV_R} = r_i \quad (2.19)$$

Despejando e integrando:

$$\int_0^{V_R} dV_R = \int_{F_{i0}}^{F_i} \frac{dF_i}{r_i} = V_R \quad (2.20)$$

Teniendo en consideración de que $C_i = \frac{F_i}{\dot{v}}$, se obtiene

$$F_i = C_i \dot{v} \quad (2.21)$$

Sustituyendo el valor de F_i en la Ecuación (2.20)

$$V_R = \dot{v} \int_{C_{i0}}^{C_i} \frac{dC_i}{r_i} \quad (2.22)$$

Ahora para el caso de una serie de tanques agitados, el comportamiento de los reactivos es el siguiente:

$$\frac{dC_i}{dt} = \frac{1}{\tau}(C_{i0} - C_i) + r_i \quad (2.23)$$

Cuando el sistema se encuentra en estado estacionario $\frac{dC_i}{dt} \rightarrow 0$. Entonces

$$\frac{1}{\tau}(C_{i0} - C_i) = -r_i \quad (2.24)$$

Despejando τ se tiene

$$\tau = \frac{C_i - C_{i0}}{r_i} \quad (2.25)$$

Debido a la Ecuación (2.1), la Ecuación (2.24) se puede expresar como:

$$V_R = \frac{\dot{v}(C_i - C_{i0})}{r_i} \quad (2.26)$$

Cuando se tiene una cadena de reactores de tanques agitados, el volumen de material dentro del reactor será la suma de todos los reactores en la cadena:

$$V_{RT} = V_{R1} + V_{R2} + \dots + V_{Rn} = \dot{v} \left[\frac{C_{i1} - C_{i0}}{r_{i1}} + \frac{C_{i2} - C_{i1}}{r_{i2}} + \dots + \frac{C_{in} - C_{in-1}}{r_{in}} \right] \quad (2.27)$$

$$V_{RT} = \dot{v} \sum_{k=1}^n \frac{C_{ik} - C_{ik-1}}{r_{ik}} \quad (2.28)$$

Donde n corresponde al numero de tanque en la serie. Cuando se tiene una serie infinita de tanques agitados, $n \rightarrow \infty$

$$V_{RT} = \dot{v} \int \frac{C_i - C_{i-1}}{r_i} = \dot{v} \int_{C_{i0}}^{C_i} \frac{dC_i}{r_i} \quad (2.29)$$

La cual es igual a la Ecuación (2.22), por lo tanto una serie infinita de reactores de tanques agitados aproxima el comportamiento de un reactor de flujo pistón.

2.4.3. Redes Neuronales Artificiales

Las redes neuronales Artificiales (RNAs) nacieron como resultado del interés en el modelado del sistema nervioso durante la década de los '40s. Aún cuando el modelado de los sistemas biológicos sigue siendo un tópico de investigación activo en la actualidad las aplicaciones actuales de las RNAs van mucho más allá de solo modelar sistemas nerviosos. Una red neuronal se define básicamente como una colección de unidades (neuronas) que se comunican entre sí mediante conexiones (denominadas axones). Para especificar la arquitectura de una red neuronal, en adición al número de neuronas, debemos especificar un esquema de conectividad (cómo se conectan las neuronas entre sí), una regla de activación (cómo se combinan las entradas de una neurona para generar su respuesta) y una regla de aprendizaje (una regla para actualizar la "fuerza" de una conexión entre neuronas). Para un gran número de problemas, el proceso de entrenamiento de la red se formula como un problema de minimización en el sentido de mínimos cuadrados.

Estructura de Redes Neuronales

En un gran número de aplicaciones de redes neuronales se hace uso de dos tipos básicos de arquitecturas: RNAs de alimentación hacia adelante y RNAs recurrentes.

Las redes de alimentación hacia adelante frecuentemente se denominan redes de propagación hacia atrás en la literatura de redes neuronales. La conectividad de estas redes está establecida de manera que cada neurona en una capa distribuye su respuesta a todas las neuronas de la capa inmediata superior (Figura 2.8). La primera capa, en una RNA de alimentación hacia adelante de 4 capas se compone de neuronas cuya única función es el de distribuir sus entradas a la capa inmediata superior. Las neuronas en las capas intermedias o capas "ocultas" calculan su salida como una función escalar no-lineal de una suma ponderada de sus entradas más una variable (umbral). La forma de la función no-lineal empleada puede variar de acuerdo a las aplicaciones y se le denomina función de activación. Una de las formas más comunes de la función de activación para neuronas en las capas ocultas es sigmoideal. La forma más común de dicha función es:

$$g(Y) = \frac{1}{2}(1 + \tanh(Y)) = \frac{1}{1 + e^{-Y}} \quad (2.30)$$

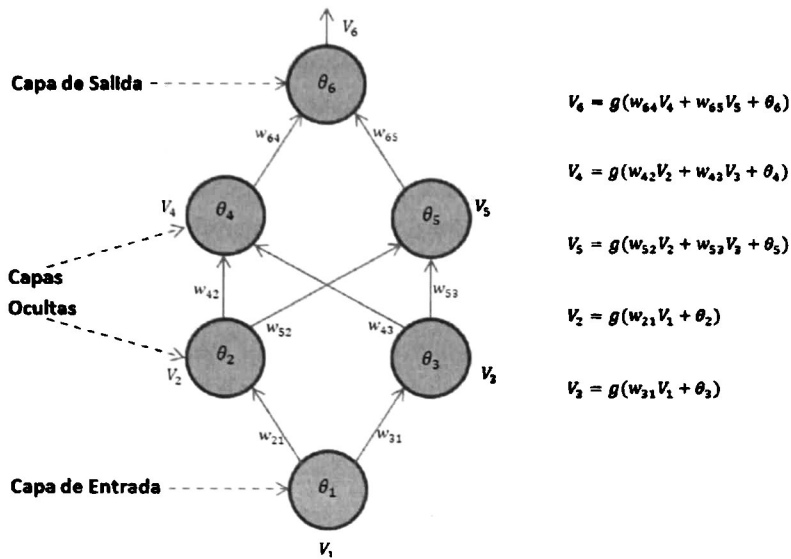


Figura 2.8: Representación esquemática de una RNA de alimentación hacia adelante y 4 capas

La Figura 2.8 muestra un representación esquemática de una red de alimentación hacia adelante con una sola entrada y una sola salida y dos neuronas en cada una de las capas ocultas. Las neuronas de la capa de salida (capa final) producen como su salida una combinación lineal de sus entradas más un umbral. En la figura, v_i es la salida de la neurona i , w_{ij} es la fuerza de conexión entra la neurona i (capa superior) y la neurona j (capa inferior), a w_{ij} también se le denomina "peso". El umbral de la neurona i se denota θ_i .

Estructuras del tipo esquematizado en la Figura 2.8 son conocidas como aproximadores universales: pueden ser usadas para aproximar cualquier función continua de n variables reales con un soporte en el hiper-cubo unitario [17]. Estas propiedades han sido probadas para redes con una sola capa oculta y cualquier tipo de función de activación no-lineal del tipo sigmoideal. En la práctica, en el modelado del comportamiento dinámico de sistemas a partir de series de tiempo se ha encontrado que la adición de una segunda capa oculta resulta en una búsqueda más eficiente del conjunto de parámetros (W, θ) de la red [29]. En 1988, Lapedes y Ferber [29] demostraron que la adición de la segunda capa no restringe el carácter de las redes como aproximadores universales y que cualquier hiper-superficie arbitraria podía ser aproximada mediante una red con dos capas ocultas [29].

Investigaciones realizadas en las capacidades de aproximación de RNAs ha mostrado que no solo una función continua arbitraria puede aproximarse, sino también su derivada [11]. Estas pruebas incluyen funciones multivariable.

La última pieza que completa el paradigma de la red neuronal con alimentación hacia adelante es la regla de aprendizaje. En principio, uno puede alterar las propiedades de un aproximador de RNAs cambiando la manera en que las neuronas se conectan entre sí. En la práctica, esto rara vez se hace. En su lugar, se busca cambiar la fuerza de las conexiones entre neuronas mediante experiencia. Suponga que un conjunto de p pares entrada-salida están disponibles, se desea construir una red que capture el mapeo implícito entre dichas entradas y salidas. El proceso de entrenamiento de la red ("aprendizaje por experiencia") se alcanza al minimizar la suma del cuadrado de los errores entre las salidas de la red y los valores experimentales observados para cada par de entrada-salida (vectores del conjunto de entrenamiento). Para la pequeña red de la Figura 2.8 suponga que un conjunto de pares $I^k - O^k$ de datos (donde I son las entradas y O son las salidas) está disponible ($k = 1, \dots, p$). Para evaluar la red debemos primero asignar la salida de la neurona de la primera capa con las entradas, es decir $V_1^k = I^k$. Entonces, en términos matemáticos, el entrenamiento de la red se alcanza al resolver el siguiente problema de minimización:

$$\min_{W, \theta} E = \frac{1}{2} \sum_{k=1}^p (O^k - V_6^k)^2 = \frac{1}{2} \sum_{k=1}^p (e^k)^2 \quad (2.31)$$

donde V_6^k es la salida de la red evaluada usando las entradas del k -ésimo par. Este problema se resuelve mediante La regla de la cadena para la diferenciación de funciones implícitas [48].

La manera más simple de resolver la Ecuación 2.31 es cambiar los pesos y umbrales en la dirección opuesta al gradiente $-\partial E/\partial W_{ij}$, $-\partial E/\partial \theta_i$. Usando la regla de la cadena, se derivan fórmulas recursivas simples para el calculo de estas derivadas [48]. A estas fórmulas se les conoce en la literatura de las redes neuronales, como el algoritmo de propagación hacia atrás. Pesos y umbrales son modificados de acuerdo a:

$$w_{ij} \leftarrow w_{ij} + \eta \left(-\frac{\partial E}{\partial w_{ij}} \right) \quad (2.32)$$

$$\theta_i \leftarrow \theta_i + \eta \left(-\frac{\partial E}{\partial \theta_i} \right) \quad (2.33)$$

donde η se le denomina "velocidad de aprendizaje", la cual es un parámetro apropiadamente elegido que controla la velocidad de aproximación al mínimo buscado.

Validación cruzada. Numero de neuronas de una red.

Un punto crucial en el éxito de una aproximación de redes neuronales es la asignación del número de neuronas en las capas ocultas. En general, la asignación de neuronas

en las capas de entrada y salida es directa (dependiendo del mapeo a construir, es decir, del número de entradas y salidas en los vectores del conjunto de entrenamiento); sin embargo, esto no es el caso para las neuronas en las capas ocultas. Actualmente no se cuenta con una manera rigurosa de determinar el número óptimo de neuronas en dichas capas. La elección suele ser arbitraria, e intenta reflejar un compromiso entre el esfuerzo computacional requerido para entrenar la red y un estimado del mínimo número de neuronas necesario para capturar el comportamiento del fenómeno de interés. Este estimado se basa generalmente en la experiencia en el manejo de problemas similares. Este compromiso es examinado durante el proceso de validación de los resultados; esto se logra corriendo redes adicionales con un mayor número de neuronas en las capas ocultas y conjuntos de entrenamiento ligeramente diferentes.

El proceso de validación de los resultados de una RNA busca asegurar que se alcance la "generalización" y que se evite el "sobre-entrenamiento" (es decir, ajuste al ruido en el conjunto de entrenamiento). El éxito de las RNAs para un gran número de aplicaciones ha sido atribuido en parte al alto grado de redundancia implícito en la estructura de conectividad por capas. Esfuerzos en esta dirección incluyen el uso de medidas de bondad de ajuste y el uso de técnicas de depuramiento (para restringir la conectividad entre capas y eliminar parte de la redundancia [23]). En la mayoría de las aplicaciones se hace uso de una técnica estadística conocida como *validación cruzada*. Esta técnica consiste en hacer uso de un conjunto de datos experimentales diferentes a los incluidos en el conjunto de entrenamiento para examinar las capacidades de generalización de la RNA. El gradiente de la función error y el cambio de los parámetros de la red se calculan respecto del conjunto de entrenamiento; sin embargo, el criterio para declarar convergencia está basado en la evolución del error respecto de este conjunto de "prueba" Para evitar detener el entrenamiento prematuramente, la convergencia se declara después de que han pasado un número significativo de iteraciones sin ningún decremento significativo del error respecto de dicho conjunto de prueba.

Estas ideas, para mejorar la generalización y validar las predicciones de una red, han sido desarrolladas con base en la experiencia en problemas de clasificación. Para la identificación de sistemas no-lineales a veces puede utilizarse otro punto de referencia. Este nuevo punto de referencia consiste en observar la predicción de un tipo de comportamiento no incluido en el conjunto de entrenamiento pero observado experimentalmente.

Evaluación y entrenamiento de las redes neuronales

La RNA con alimentación hacia adelante es la más simple y más usada arquitectura en las redes neuronales. Lapedes y Ferber [28] fueron los primeros en hacer uso de redes neuronales para la construcción de modelos basados en series de tiempo. Ellos

propusieron el uso de una red de cuatro capas de alimentación hacia adelante y demostraron su aplicabilidad para la identificación de series de tiempo de sistemas complejos. Esta red está compuesta de una capa de entrada, una de salida y dos capas ocultas con neuronas no-lineales. Aunque, de acuerdo a Cybenko y col. [8], una capa oculta de neuronas no-lineales es suficiente para garantizar el carácter de aproximador universal de una red, en la práctica la adición de una segunda capa de neuronas ocultas frecuentemente resulta en una convergencia más rápida y un menor número de neuronas [29]. La inclusión de 3 o más capas ocultas, por otra parte, no ofrece ninguna ventaja adicional y frecuentemente disminuye la velocidad de aproximación hacia la convergencia [20]. La convergencia más lenta para redes con 3 o más capas ocultas ha sido parcialmente atribuida a las diferencias en magnitudes relativas a la sensibilidad de las capas inferiores respecto de las superiores. La sensibilidad de los parámetros de la red en cualquier capa son proporcionales a la sensibilidad de los parámetros de la red en la capa superior multiplicada por la salida de una neurona (un número entre 0 y 1). Como resultado, la sensibilidad de los parámetros de la red en la capa más baja son con frecuencia un orden de magnitud o más, menores que los parámetros de neuronas en la capa superior (particularmente al inicio del entrenamiento de la red dado que es usual inicializar los parámetros de la red distribuyendolos aleatoriamente en una pequeña vecindad alrededor de cero).

En la notación de la Figura 2.9, el peso asociado con la contribución de la k -ésima neurona en la capa $(i - 1)$ en la salida de la j -ésima neurona de la i -ésima capa se denota W_{ijk} . De la misma manera, el umbral para el cálculo de la salida de la j -ésima neurona de la i -ésima capa se denota θ_{ij} . En numero de neuronas en la i -ésima capa en n_{ij} . Usando esta nomenclatura, las salidas de las neuronas de las capas ocultas ($i=2,3$) están dadas por:

$$V_{ij} = g\left(\sum_{k=1}^{n_{i-1}} W_{ijk} V_{i-1,k} + \theta_{ij}\right) \quad (2.34)$$

donde $g(\cdot)$ es la función de activación sigmoideal:

$$g(Y) = \frac{1}{2}(1 + \tanh(Y)) \quad (2.35)$$

Para la capa de salida ($i = 4$), las neuronas son lineales, entonces sus salidas son simplemente una suma ponderada de sus entradas más un umbral:

$$V_{4j} = \sum_{k=1}^{n_3} W_{4jk} V_{3k} + \theta_{4j} \quad (2.36)$$

Los parámetros de la red se encuentran al minimizar el cuadrado de los errores entre las predicciones de la red y el valor conocido de las salidas para el conjunto de

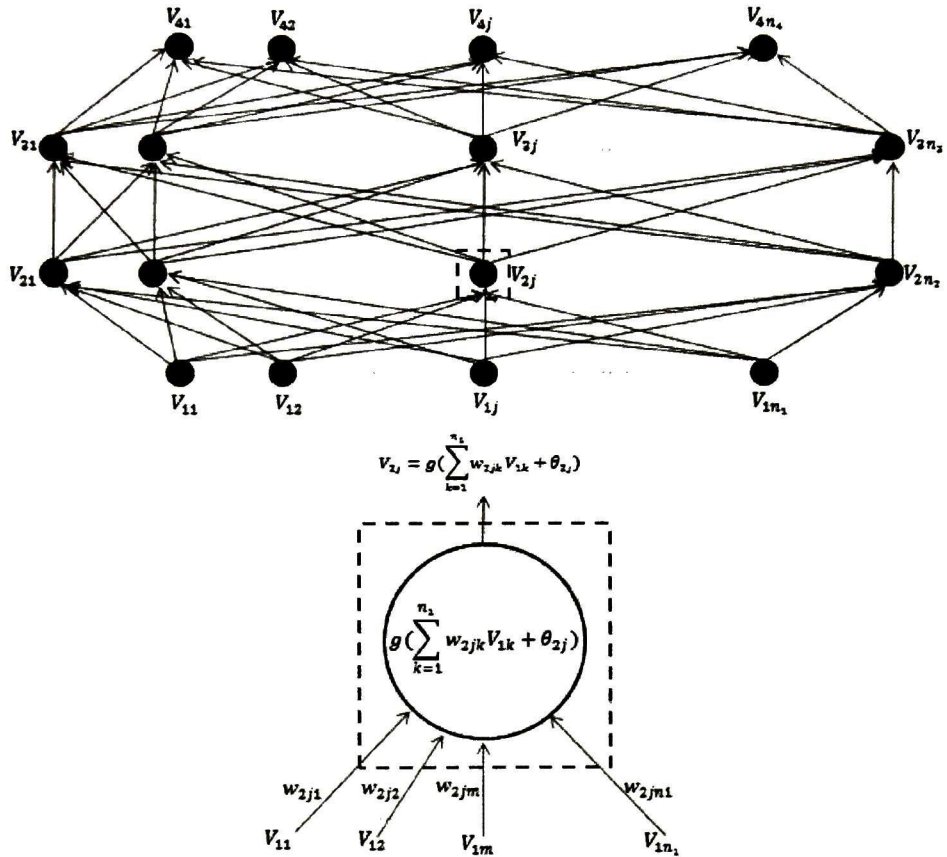


Figura 2.9: Representación esquemática de una red de alimentación de cuatro capas. La fórmula para la evaluación de las salidas de la red está ejemplificada en una de las capas ocultas en la parte baja del esquema

entradas dado. Este proceso se denomina "entrenamiento supervisado" en la literatura de las redes neuronales.

Supóngase que un conjunto de P vectores de entrada-salida están disponibles para el entrenamiento. Si t_j^p es la salida deseada para la j -ésima neurona en la capa de salida para el p -ésimo vector de entrada en el conjunto de entrenamiento, la red es entrenada para minimizar:

$$E = \frac{1}{2} \sum_{p=1}^P \sum_{j=1}^{n_4} (t_j^p - V_{4j}^p)^2 \quad (2.37)$$

La minimización de esta función de error (también denominada función de energía) puede lograrse utilizando una gran variedad de métodos de optimización. Los métodos más populares en la literatura de las redes neuronales requieren de expresiones para las derivadas de la función de energía respecto de los pesos y los umbrales de la red neuronal. Como se mencionó anteriormente, Rumelhart y col. [4] utilizaron la regla de la cadena para derivar fórmulas recursivas para el cálculo de estas derivadas (denominadas regla delta o algoritmo de propagación hacia atrás). Iniciando con la capa superior (note que las salidas de las neuronas en esta capa aparecen explícitamente en la Ecuación (2.37)), las siguientes expresiones se obtienen:

$$\frac{\partial E}{\partial W_{4jk}} = - \sum_{p=1}^P (t_j^p - V_{4j}^p) V_{3k}^p = - \sum_{p=1}^P \delta_{4j}^p V_{3k}^p \quad (2.38)$$

$$\frac{\partial E}{\partial \theta_{4j}} = - \sum_{p=1}^P (t_j^p - V_{4j}^p) = - \sum_{p=1}^P \delta_{4j}^p \quad (2.39)$$

Note la introducción y definición de las variables δ_{4j}^p . Esta definición es clave para el cálculo de las derivadas en las capas inferiores como se verá a continuación. Debido a la definición de estas variables (δ_{ij}), esta derivada es conocida como *regla delta generalizada* [48]. Para las capas inferiores ($i = 2, 3$), tenemos:

$$\frac{\partial E}{\partial W_{ijk}} = - \sum_{p=1}^P \delta_{ij}^p V_{(i-1),k}^k \quad (2.40)$$

$$\frac{\partial E}{\partial \theta_{ij}} = - \sum_{p=1}^P \delta_{ij}^p \quad (2.41)$$

Donde se ha hecho uso de las siguientes abreviaciones:

$$\delta_{3j}^p = g'(net_{3j}^p) \sum_{l=1}^{n_4} W_{4lj} \delta_{4l}^p \quad (2.42)$$

$$\delta_{2j}^p = g'(net_{2j}^p) \sum_{l=1}^{n_3} W_{3lj} \delta_{3l}^p \quad (2.43)$$

$$net_{3j}^p = \sum_{k=1}^{n_2} W_{3jk} V_{2k}^p + \theta_{3j} \quad (2.44)$$

$$net_{2j}^p = \sum_{k=1}^{n_1} W_{2jk} V_{1k}^p + \theta_{2j} \quad (2.45)$$

donde $g'(\cdot)$ es la derivada de la función $g(\cdot)$; para la forma sigmoideal específica que se propone:

$$g'(Y) = \frac{dg}{dY} = \frac{1}{2}(1 - \tanh^2(Y)) \quad (2.46)$$

Note que la secuencia que debe seguirse en la evaluación de las derivadas: el error es "propagado" desde la capa superior hacia abajo. Debido a esta característica, esta arquitectura se denomina frecuentemente red neuronal de propagación hacia atrás. Durante el entrenamiento, la evaluación de la red involucra un "paso hacia adelante" y el cálculo de las derivadas involucra un "paso hacia atrás" a través de la red.

Note también que las derivadas de la función de energía tienen la forma general:

$$\frac{\partial E}{\partial W_{ijk}} = - \sum_{p=1}^P \sum_{l=1}^{n_4} (t_j^p - V_{4l}^p) \frac{\partial V_{4l}}{\partial W_{ijk}} \quad (2.47)$$

$$\frac{\partial E}{\partial \theta_{ij}} = - \sum_{p=1}^P \sum_{l=1}^{n_4} (t_j^p - V_{4l}^p) \frac{\partial V_{4l}}{\partial \theta_{ij}} \quad (2.48)$$

En resumen, de las fórmulas proporcionadas pueden obtenerse directamente las derivadas de las salidas de la red respecto de pesos y umbrales.

Como mencionamos anteriormente, el algoritmo más común para calcular el cambio en los parámetros de la red durante el entrenamiento es el algoritmo del descenso más inclinado con una "velocidad de aprendizaje" fija. Para la m -ésima iteración los pesos y umbrales cambiarán de acuerdo a la siguiente fórmula:

$$W_{ijk}^{m+1} = W_{ijk}^m + \eta \left(-\frac{\partial E}{\partial w_{ij}} \right)^m \quad (2.49)$$

$$\theta_{ij}^{m+1} = \theta_{ij}^m + \eta \left(-\frac{\partial E}{\partial \theta_{ij}} \right)^m \quad (2.50)$$

donde el super-índice m denota la iteración durante el entrenamiento de la red.

3.1. Descripción del Reactor Experimental

El reactor experimental está instalado en el Laboratorio de Biocombustibles de la Unidad de Ingeniería Avanzada del Cinvestav-Guadalajara. Dicho reactor fue diseñado y construido con tecnología propia [5]. Como se mencionó en la sección 1.1, el reactor experimental somete la biomasa a tres procesos en secuencia: extrusión, autohidrólisis térmica y explosión de vapor, separados en 3 secciones que son las etapas de alimentación, proceso y descarga.

El reactor es continuo y opera en un esquema de reactor tubular donde la paja de trigo avanza mediante un tornillo sinfín de velocidad variable para manipular el tiempo de residencia τ dentro del reactor (de 10 a 50 minutos). Trabaja a una presión de vapor saturado de 70 psig, aproximadamente 160°C. La paja de trigo es cortada con un molino de martillo a un tamaño de 1.19 mm. Este tamaño fue elegido por que estudios han demostrado que es adecuado para la producción de xilosa en autohidrólisis [45]. El reactor se muestra en la Figura 3.1, indicando sus componentes correspondientes a sus etapas de alimentación, proceso y descarga, así como sus respectivas entradas y salidas.

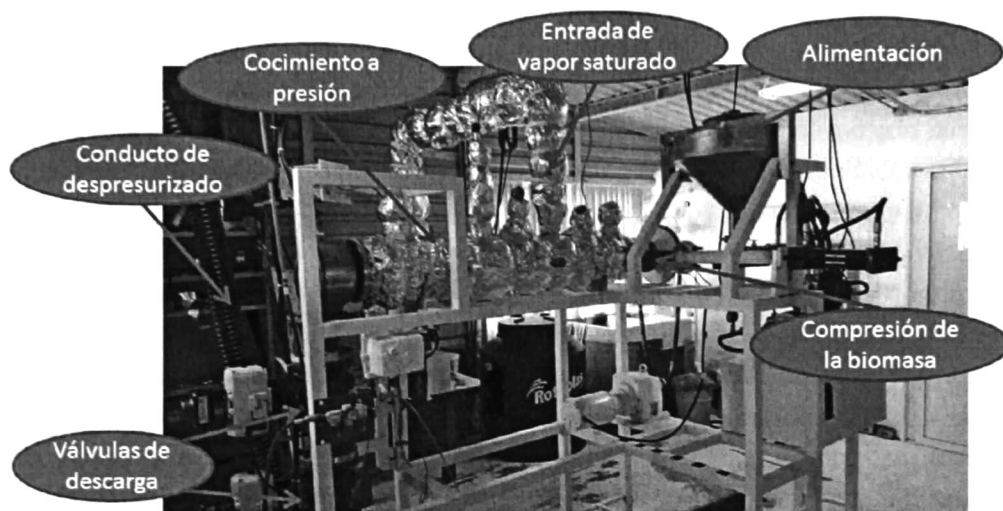


Figura 3.1: Fotografía del Reactor Experimental

En la Figura 3.2 se muestra un diagrama esquemático del reactor experimental, donde se presentan las etapas y los componentes del reactor. En la **etapa de alimentación**, se cuenta con una tolva alimentadora integrada por un tornillo helicoidal primario (manipulado por un primer motor) dispuesto verticalmente (E-03), el cual desplaza la biomasa a un sistema alimentador (E-04), compuesto por un arreglo de pistones hidráulicos que sirven para compactar y desplazar la biomasa. La biomasa hidratada se compacta de tal manera que se extrae la mayoría del agua que contiene. Esto con el objetivo de compactar la biomasa para formar un "tapón" o "taco" de paja y evitar la pérdida de presión en la etapa posterior. Enseguida el "tapón" de paja compactada pasa a través de un carrete que se une con una conexión bridada horizontal. Esta conexión alimenta la biomasa proveniente del dispositivo de alimentación y dosificación hacia el interior de un cuerpo de sección tubular (E-05), **etapa de proceso**. Dentro de la sección tubular se aloja un tornillo helicoidal secundario (manipulado por un segundo motor) dispuesto horizontalmente, que desplaza la biomasa a lo largo de la sección. Las revoluciones por minuto de este segundo motor se relacionan linealmente con el tiempo de residencia de la biomasa dentro del reactor, con un rango de operación de 300 a 1500 rpm (tiempos de residencia de 50 a 10 minutos respectivamente). El cuerpo de sección tubular (E-05) está conectado a una caldera de vapor saturado (E-09), que genera vapor a presión. Este sistema puede alcanzar presiones de 70 psig que corresponden a temperaturas de vapor saturado alrededor de 160°C. El vapor se mantiene dentro del cuerpo tubular (E-05) debido a que no tiene por donde escapar. El tornillo helicoidal secundario transporta la biomasa hasta una voluta (E-06). La voluta

está integrada por un tornillo helicoidal terciario (manipulado por un tercer motor) que desplaza la biomasa a la **etapa de descarga**. La etapa de descarga está constituida por una primera válvula (V-05), una cámara de retención que aloja a la biomasa alimentada por la válvula y una última válvula (V-06) que suministra la biomasa a un contenedor receptor (E-07). Una vez que la biomasa se encuentra en el contenedor receptor está lista para ser analizada y determinar las concentraciones finales de cada especie en observación. Este arreglo de válvulas de descarga funciona bajo la premisa que ambas válvulas no pueden estar abiertas al mismo tiempo, debido a que se perdería la presión dentro del cuerpo de sección tubular(E-05).

Debido a la configuración descrita anteriormente, el reactor somete la biomasa a 3 procesos en secuencia: **extrusión**, proceso que se lleva a cabo durante la compresión con el arreglo de pistones en la etapa de alimentación; cocimiento a presión o **hidrólisis térmica**, se realiza en el cuerpo del reactor durante la etapa de proceso, debido a que mientras la biomasa es transportada, el interior del cuerpo del reactor es calentado con vapor saturado, por lo que la paja de trigo es sometida a temperaturas alrededor de 160°C que rompen las cadenas de celulosa y hemicelulosa y dan origen a la formación de monómeros de xilosa y glucosa, como se observa en la sección 4.1 de la estequiometría de la paja de trigo; en la etapa de descarga, la biomasa es expulsada del reactor por **explosión de vapor** debido al cambio drástico de presión que sufre al cambiar de un entorno presurizado al medio ambiente.

Modelo de control de procedimientos ISA-88

Debido a la configuración del reactor experimental se definieron procedimientos de operación para el reactor experimental. Dentro de estos procedimientos se encuentran: Arranque de los procesos de extrusión, cocimiento y explosión de vapor, paro de emergencia, operación manual, operación automática y operación automática por pasos.

Con la finalidad de sistematizar los procedimientos de operación del reactor se construyó un modelo de control de procedimientos basado en los estándares propuestos por el modelo ISA-88. El modelo de control de procedimientos se basa en un modelo físico para su construcción, Figura 3.3. El modelo físico enuncia el equipo involucrado para la operación del reactor.

Para identificar el modelo físico, se inicia con la segmentación de las unidades de equipo. Partimos del diagrama de tuberías e instrumentos, Figura 3.2 y basta con reconocer dentro de cada unidad el equipo o grupo de equipo que realiza una o más acciones (definiendo acciones dentro del modelo de control de proceso).

Una vez que se tiene completado el modelo físico, se desarrolló el modelo de control de procedimientos, Figura 3.4. Comenzando por definir el procedimiento, el cual establece la estrategia para la identificación de una tarea con sentido de proceso, en este

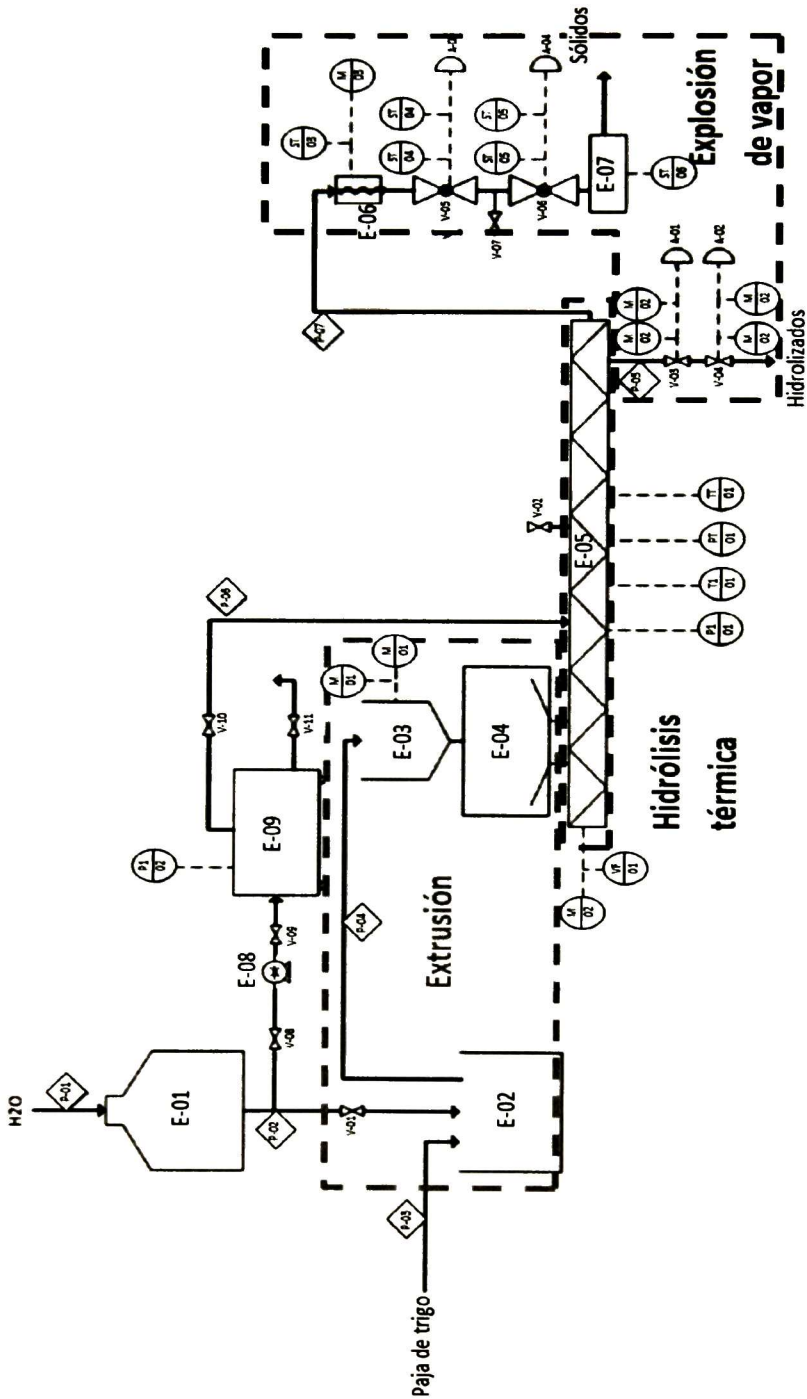


Figura 3.2: Diagrama de tuberías e instrumentos del Reactor de Pretratamiento, que muestra los procesos a los que es sometida la biomasa

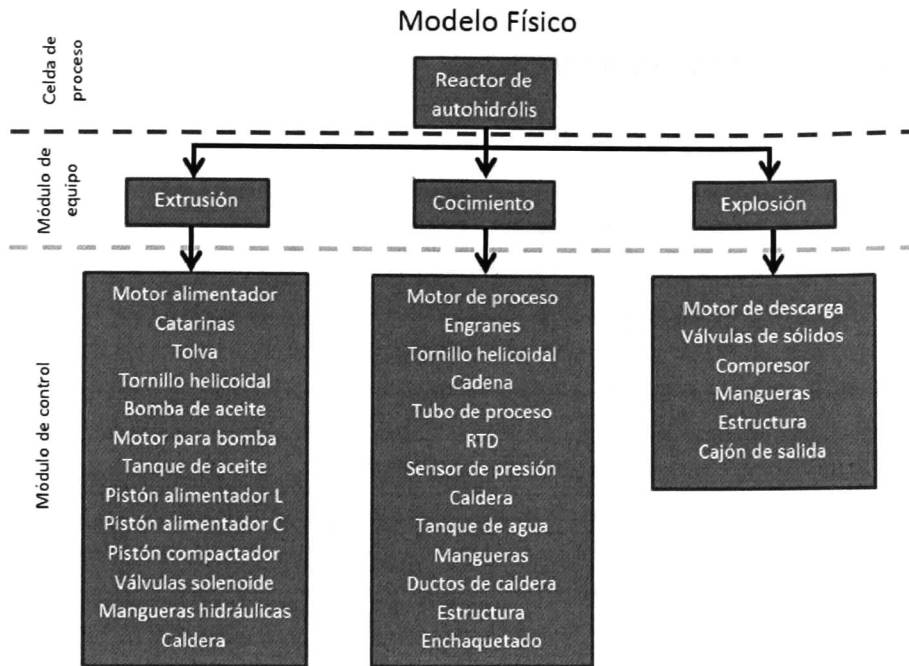


Figura 3.3: Modelo físico

caso la operación del reactor de autohidrólisis.

El procedimiento unitario se define como un conjunto ordenado de operaciones que provocan que una secuencia de tareas de proceso se lleve a cabo dentro de una unidad. Por tanto, a cada unidad le debe corresponder por lo menos un procedimiento de unidad. Es importante destacar que aunque varios procedimientos unitarios pueden estar asociados con una única unidad, solo un procedimiento de unidad puede estar activo dentro de la unidad en un instante dado.

Un *procedimiento unitario* puede sub-dividirse en una o más operaciones, en el caso de división en varias operaciones estas deben desarrollarse secuencialmente dentro de una unidad, es decir, solo una operación puede estar ejecutándose en un instante dado dentro de la unidad.

Las *fases* representan la parte más pequeñas del modelo de control de procedimientos y están en capacidad de provocar una o más acciones de procesamiento.

Comunicaciones

Como se mencionó en los objetivos de este trabajo, la intención es establecer un esquema de control que regule las concentraciones de componentes durante la autohi-

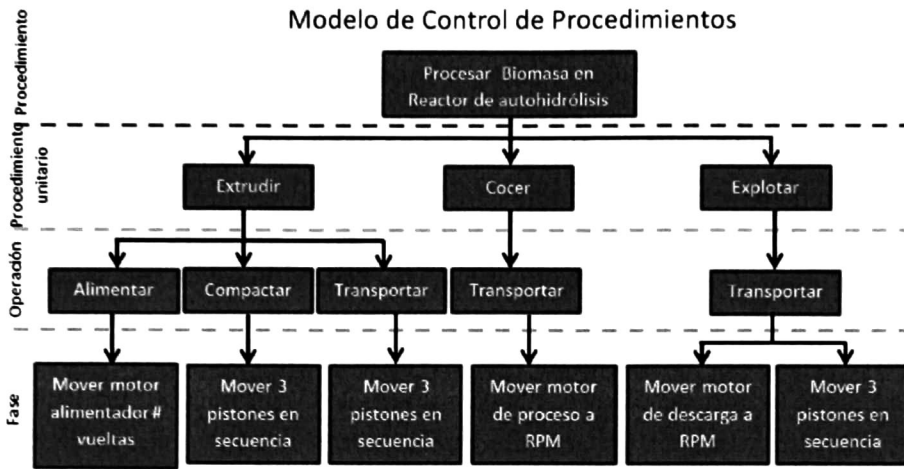


Figura 3.4: Modelo de control de procedimientos

drólisis dentro del reactor. Debido a los parámetros de diseño, los motores que manipulan los tornillos helicoidales (E-03, E-05 y E-06) son controlados por un Controlador Lógico Programable (PLC) de la marca DirectSoft®. Sin embargo, la mayoría de las estrategias de control se diseñan e implementan en el software MatLab®, por lo que fue necesario establecer un sistema de comunicación que transmitiera la información en un canal bidireccional entre el equipo de instrumentación (PLC) y el software de control (MatLab®).

Se utilizó el servidor KEPServerEX® para establecer la línea de comunicación entre los sistemas descritos. Dicho servidor es una solución flexible y escalable para conectar, administrar, monitorear y controlar diversos dispositivos de automatización y aplicaciones de software. La comunicación se gestiona a través de una plataforma con el protocolo de comunicación OPC que es compatible con el software y el equipo de instrumentación, teniendo así el intercambio de información en ambos sentidos como se muestra en la Figura 3.5.



Figura 3.5: Diagrama de comunicación entre sistemas

3.2. Metodología Experimental

El proceso de experimentación es el siguiente:

La paja de trigo molida se mezcla con agua en las proporciones deseadas, en los experimentos realizados en este trabajo se considera una relación de proporción de 1:10 (1 kg en base seca de paja y 10 litros de agua) que sirve de entrada al reactor en continuo. Posteriormente empieza a operar el sistema alimentador, ejecutando la fase "mover el motor alimentador", sin montar la flecha del tornillo que conduce la paja desde el inicio del reactor hasta su salida, debido a que se tiene que corroborar que se ha formado un "tapón" consistente que no permita que se escape la presión por parte del vapor saturado. La paja de trigo es compactada por el juego de pistones del sistema alimentador. Se encontró que después de 80 ciclos de una operación (operaciones completas de compactar y transportar, en el procedimiento unitario "extrudir") con la alimentación de la tolva acoplada con la compresión de los pistones, el "tapón" de paja de trigo es lo suficientemente consistente para mantener la presión dentro del proceso de hidrólisis térmica. Una vez que el "taco" es consistente (es decir, que al sistema de pistones hidráulicos le cuesta esfuerzo desplazarlo), se arma completamente el reactor, se abre la válvula que proporciona el vapor saturado y comienzan a operar todos los procedimientos unitarios simultáneamente ("extrudir", "cocer" y "explotar"). La paja de trigo avanza a través del reactor y llega hasta el proceso de explosión de vapor para caer en un contenedor que la almacena. El tiempo de obtención de muestras en el proceso de descarga es alrededor de 10 minutos. Finalmente las muestras son analizadas en peso y en sus respectivas concentraciones de hemicelulosa, celulosa, oligómeros y monómeros por el equipo de trabajo del Laboratorio de Biocombustibles con el objetivo de medir los rendimientos de la experimentación del reactor bajo ciertas condiciones de operación.

Se realizaron 6 corridas para caracterizar el comportamiento del reactor, dichas corridas se muestran en el Apéndice A. Cada corrida toma alrededor de 6 a 8 horas continuas de operación. En primera por que se tiene que esperar a que se forme el "taco" o "tapón" de paja de trigo. Después con un τ definido, se busca llegar a un estado estacionario. Después se hace un cambio del tipo escalón en el valor de τ para capturar la dinámica estado transitorio y esperar a que llegue a su respectivo estado estacionario en las concentraciones de los monosacáridos de la paja de trigo. Otro factor a considerar es que el proceso de molienda y tamizado de la paja suele ser lento, y para cada corrida realizada en el reactor se requieren alrededor de 3 a 4 kg en base seca con un cierto tamaño (1.19mm).

CAPÍTULO 4

MODELADO MATEMÁTICO

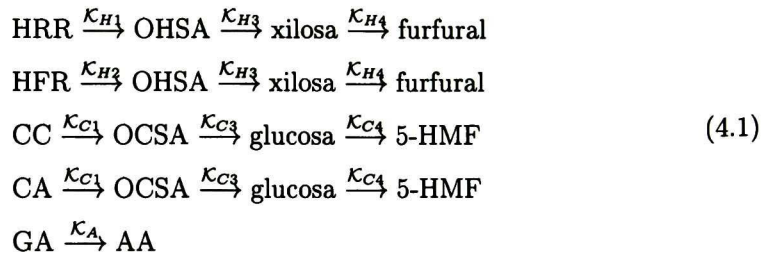
En este capítulo se presenta el desarrollo del modelado matemático propuesto. Este modelo captura la dinámica de la hidrólisis térmica dentro del reactor (procedimiento unitario de cocer la paja de trigo). Su diseño es una aproximación por una serie de reactores en tanques agitados (RCTA) y el modelo cinético está basado en un modelo por lotes que describe las concentraciones de azúcares y actividad ácida durante el proceso.

Además se presenta una alternativa para modelar el reactor con un sistema de redes neuronales que aproxima el comportamiento deseado. Con este modelo se capturan los efectos de todos los procesos en el reactor (extrusión, hidrólisis térmica y explosión de vapor). Debido al proceso de experimentación descrito en el Capítulo 3, se realizaron pocas corridas en el reactor, además de que durante la operación del reactor se tuvieron diversas dificultades ingenieriles. Por lo tanto, ante la falta de datos, este sistema de redes neuronales se entrenó con experimentos computacionales obtenidos del modelo de tanques agitados en serie.

En este capítulo también se presenta el diseño de un ley de control del tipo PID, que se encarga de regular la concentración de azúcares en el reactor experimental.

4.1. Ecuaciones Estequiométricas de la Autohidrólisis de Paja de Trigo

El modelo que describe la estequiometría se presenta a continuación [54] y concierne a) la hidrólisis de polisacáridos por los ácidos orgánicos (principalmente ácidos acéticos) que fueron producidos durante la autohidrólisis de la biomasa lignocelulósica y b) la producción de estos ácidos.



Donde: HRR es la hemicelulosa resistente a la reacción; HFR es la hemicelulosa de fácil reacción; OHSA, los oligosacáridos de la hemicelulosa solubles en agua; CC, la celulosa cristalina; CA, la celulosa amorfa; OCSA, oligosacáridos de la celulosa solubles en agua; 5-HMF, el Hidroxilometil Furfural; GA, los grupos acetilos y AA, el ácido acético.

La composición de la paja de trigo, manejada por Sidiras y col. [54], se muestra en la Tabla 4.1.

Tabla 4.1: Composición de la paja de trigo [54]

Paja de trigo	
Componente	% en bs
Celulosa	32.7
Hemicelulosa	24.5
Xilosa	19.3
Arabinosa	2.7
Grupos acetilos	2.5
Lignina insoluble en ácido	16.8
Cenizas	4.7
Extractivos	6.2
Otros componentes solubles en ácido	15.1
Grado de cristalinidad de la celulosa	79.5
Hemicelulosa resistente a la reacción	32.6

4.2. Modelo de Referencia: Reactor por Lotes

En 1989, Sidiras y col. [55] desarrollaron un sistema de ecuaciones cinéticas de primer orden para la autohidrólisis de hemicelulosa de fácil reacción y resistente a la reacción. Este esquema de reacción había sido propuesto anteriormente para la hidrólisis ácida (catalizada por ácido sulfúrico) de biomasa lignocelulósica. En ese caso, la actividad ácida fue asumida constante durante el proceso de autohidrólisis. Sin embargo, tal suposición no es completamente acertada. En realidad, durante la autohidrólisis, la actividad de los ácidos cambia dramáticamente ya que los ácidos orgánicos (en su mayoría ácido acético) son producidos por los grupos acetilos de la biomasa lignocelulósica [54].

La autohidrólisis de la celulosa amorfa y cristalina, la autohidrólisis de los oligosacáridos y la degradación de xilosa/glucosa pueden ser descritas por ecuaciones cinéticas de primer orden [54]. Las siguientes ecuaciones describen a) las reacciones de autohidrólisis de los materiales lignocelulósicos y b) la formación de ácidos orgánicos durante el proceso:

$$-\frac{dC_{i1,2}}{dt} = k_{i1,2}C_{i1,2} \quad (4.2)$$

$$\frac{dC_{i3}}{dt} = k_{i1}C_{i1} + k_{i2}C_{i2} - k_{i3}C_{i3} \quad (4.3)$$

$$\frac{dC_{i4}}{dt} = k_{i3}C_{i3} - k_{i4}C_{i4} \quad (4.4)$$

$$\frac{da}{dt} = k_A(a_\infty - a) \quad (4.5)$$

$$k_{ij} = p_{ij}a e^{-\frac{E_{ij}}{RT}} \quad (4.6)$$

$$k_A = p_A e^{-\frac{E_A}{RT}} \quad (4.7)$$

Donde $i = C$ para la hidrólisis de la celulosa, $i = H$ para la hidrólisis de hemicelulosa, $j = 1, 2, 3$ o 4 es el término asociado a i que refiere a la respectiva velocidad de reacción; p_{ij} y E_{ij} son el factor pre exponencial (min^{-1}) y la energía de activación (kJ/mol), respectivamente; a es la actividad de los ácidos producidos durante la autohidrólisis; a_{inf} es el valor para a cuando $t \rightarrow \infty$; A es el subíndice para la actividad ácida. Todos los valores de concentraciones C_{ij} ($i = C$ o H), $j = 1, 2, 3$ o 4) en este modelo fueron expresados en unidades peso/peso, basadas en la cantidad inicial de los componentes secos en el sistema de reacción. Las velocidades de reacción, k_{ij} , fueron expresadas en min^{-1} , el tiempo de reacción en min , y la temperatura de reacción T en K . $C_{i1} + C_{i2}$ representan la concentración de los polisacáridos que no han reaccionado C_{i0} , y $C_{i3} + C_{i4}$ representa la concentración del total de azúcares en fase líquida (C_{iF}). La concentración de los productos de descomposición (furfural, 5-HMF), C_{i5} , puede ser calculada de la expresión $1 - (C_{i0} + C_{iF})$. Las concentraciones de los productos de autohidrólisis obtenidos de los polisacáridos (celulosa y hemicelulosa) son:

$$C_j = \frac{\sum_{i=C,H} C_{i0,0} * C_{ij}}{\sum_{i=C,H} C_{i0,0}} \quad j = 0, 3, 4, F \quad (4.8)$$

Donde $C_{i0,0}$ es la concentración experimental inicial de la celulosa y hemicelulosa de paja de trigo.

El modelo propuesto puede describir el sistema de reacción de autohidrólisis para polisacáridos. Este modelo, también puede predecir la concentración de los polisacáridos bajo condiciones de reacción isotérmicas.

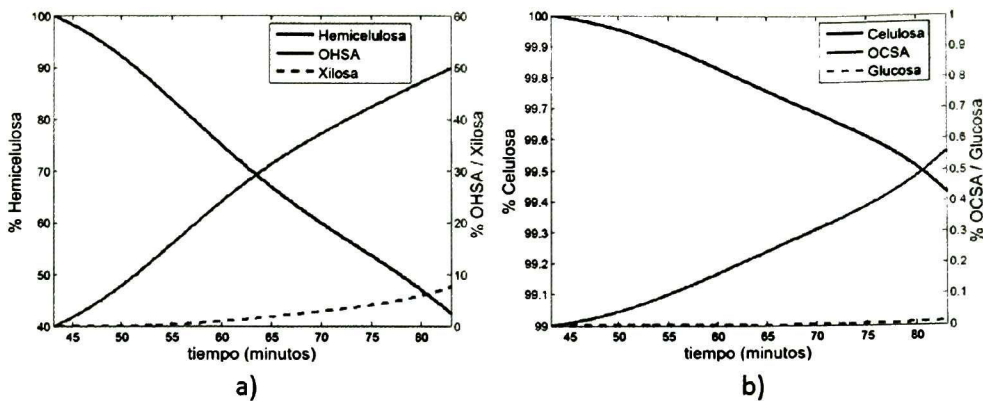


Figura 4.1: Perfil de concentraciones de a) Hemicelulosa, Oligosacaridos de hemicelulosa solubles en agua y Xilosa y b) Celulosa, Oligosacaridos de celulosa solubles en agua y Glucosa para la autohidrólisis de paja de trigo 160°C, descritos por Sidiras y col. [54]

Los resultados que presenta este modelo fueron replicados para perfiles de temperatura de 160°C, debido a que esta temperatura es la que se maneja en el reactor experimental. Los perfiles de concentración del modelo de referencia se muestran en la Figura 4.1, realizados con los parámetros cinéticos descritos por la tabla 4.2, mismos que se utilizan en el modelo descrito por Sidiras y col. [54].

4.3. Modelo Dinámico del Reactor Continuo de Autohidrólisis

Debido a que el reactor con el que se trabajó fue construido con tecnología propia, en la literatura no hay modelos que describan el comportamiento de un reactor con estas características.

Con base en el modelo de referencia descrito en la sección 3.2, se desarrolló una estrategia de modelado para la hidrólisis térmica del reactor tubular continuo. Esto es, sin tomar en consideración los procesos de extrusión y explosión de vapor.

El reactor experimental es continuo y puede ser modelado como un reactor de flujo pistón; sin embargo, uno de los objetivos de este trabajo es poder manipular τ para controlar las concentraciones de los componentes que reaccionan dentro del reactor. Con el modelado con reactores del tipo flujo pistón, el tiempo de residencia τ no aparece como una variable explícita que pueda ser manipulada. Por lo tanto, bajo la premisa de que una serie infinita de tanques agitados aproximan el comportamiento de un reactor continuo, descrita en la sección 2.2.1, se propuso un modelo de tanques agitados en serie. Con este modelo se describe la dinámica de la autohidrólisis térmica dentro del

CAPÍTULO 4. MODELADO MATEMÁTICO

Tabla 4.2: Parámetros cinéticos del modelo no isotérmico propuesto para la hidrólisis de de paja de trigo a 160°C

Parámetros cinéticos			
Componente	ij	Factor de frecuencia p_{ij}	Energía de Activación E_{ij}
Celulosa Cristalina	C_1	7.82×10^{14}	116.4
Celulosa Amorfa	C_2	5.22×10^{15}	116.4
OCSA ^a	C_3	1.40×10^{17}	125.0
Glucosa	C_4	1.23×10^{20}	164.0
HRR ^b	H_1	1.93×10^{15}	104.0
HFR ^c	H_2	1.40×10^{16}	104.0
WSOH ^d	H_3	4.30×10^{21}	156.5
Xilosa	H_4	4.50×10^{29}	232.5
pH	A	1.89×10^4	58.0

^aOligosacáridos de celulosa solubles en agua
^bHemicelulosa resistente a la reacción
^cHemicelulosa de fácil reacción
^dOligosacáridos solubles en agua de hemicelulosa

reactor experimental y se tiene a τ explícitamente.

En el modelado de la serie de RCTA's se emplea el modelo cinético para la autohidrólisis de paja de trigo en reactores por lotes propuesta por Sidiras y col. [54]. Se utilizan las mismas unidades utilizadas en el modelo de referencia. Con base en las Ecuaciones (4.2) a (4.7), se construye un modelo por RCTA, que utiliza el mismo tiempo de residencia para todos los reactores en la cadena, basado en la Ecuación (4.9):

$$\frac{dC_{nk}}{dt} = \frac{C_{nk-1} - C_{nk}}{\tau} + r_k \quad (4.9)$$

donde C_{nk} equivale a la concentración de cada componente en el reactor k ; r es la velocidad de reacción; τ corresponde al tiempo de residencia de la paja de trigo en el reactor; k corresponde al número de reactor en la cadena de RCTA; $n = ij$ con respecto a las Ecuaciones (4.2) a (4.7). Debido a que actualmente en el Laboratorio de Biocombustibles no se cuentan con los parámetros cinéticos para las ecuaciones descritas de (4.2) a (4.7), se utilizaron las mismas velocidades de reacción del modelo de referencia por lotes [54].

La contribución en cada tanque en la serie es acumulada, de manera que al final la suma de todos los tiempos de residencia de los tanques en la cadena será el tiempo de residencia de la paja de trigo en el reactor experimental (tiempo de residencia total, Υ). El valor del tiempo de residencia de cada reactor en la serie, τ , varia dependiendo del número de reactores en la cadena y está dado por:

$$\tau = \frac{\text{Tiempo de residencia total}(\Upsilon)}{\text{Número de reactores}} \quad (4.10)$$

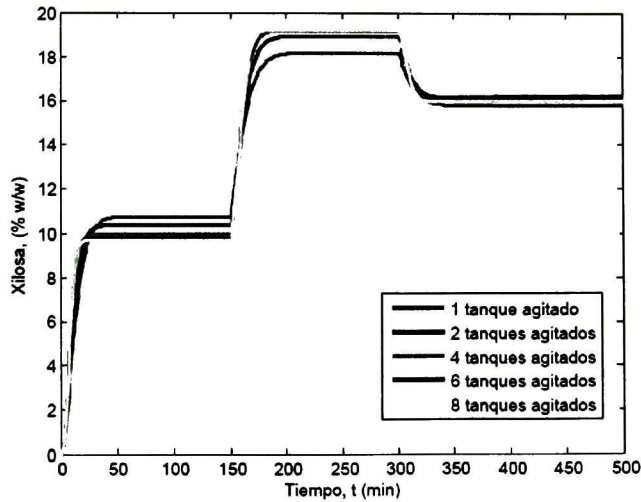


Figura 4.2: Concentraciones de xilosa para diferentes números de tanques en la serie. Temperatura T de 170°C . Cambios en el valor de tiempo de residencia (τ) de 7 min a 9 min a los 150 minutos de operación y de 9 min a 8 min a los 300 minutos de operación.

por lo tanto, el tiempo de residencia total (\mathcal{Y}) no cambia y lo único que varía es el tiempo de residencia (τ) en cada uno de los reactores en la serie.

Por ejemplo si se emplea un \mathcal{Y} de 40 minutos, con una cadena de 4 reactores, cada reactor tendrá un τ de 10 minutos, en cambio si se utiliza una cadena de 5 reactores, el tiempo de residencia de cada reactor será de 8 minutos.

Para establecer el número mínimo de reactores en la serie de RCTA que sea capaz de describir el proceso de manera adecuada, se utilizaron los valores de concentración de azúcares para cada aumento de reactores en la serie de RCTA. Se tomó en consideración únicamente la cadena de hemicelulosa para la producción de xilosa, debido a que en el pretratamiento por autohidrólisis es más significativa la conversión de xilosa que la de glucosa (producida por la reacción de celulosa). El error queda definido de la siguiente manera:

$$e_n = \text{xilosa}_{\text{serie } n} - \text{xilosa}_{\text{serie } n-1} \quad (4.11)$$

donde $n = 2, 3, \dots$ se refiere al número de reactores en la serie.

En la Figura 4.2 se muestran los resultados de los perfiles de concentración de xilosa para cadenas de RCTA con diferente número de reactores y diferentes valores del tiempo de residencia τ .

Se observó que a partir del cuarto reactor el error no es significativo con respecto al añadir un quinto reactor en la cadena. Por lo que se considera que para este sistema

CAPÍTULO 4. MODELADO MATEMÁTICO

Tabla 4.3: Error en estado estacionario para cada incremento en el numero de reactores en la serie para los valores de xilosa

		Error en estado estacionario						
τ	Reactor	2 vs 1	3 vs 2	4 vs 3	5 vs 4	6 vs 5	6 vs 7	7 vs 8
7 min		0.3838	0.2481	0.1562	0.1056	0.1815	0.0570	0.0443
8 min		0.3213	0.0045	0.0363	0.0352	0.0650	0.0247	0.0205
9 min		0.7946	0.1854	0.0653	0.0279	0.0410	0.0064	0.0031

con 4 reactores es suficiente para tener una buena aproximación del comportamiento del reactor tubular. En la Tabla 4.3 se muestra la comparación de los resultados a la salida de cada arreglo de reactores.

Además se calculó el error, para los valores de xilosa, entre la concentración de salida del cuarto reactor en la serie con respecto a la concentración de salida de un modelado por un reactor de flujo pistón, Ecuación (2.10). Se utilizó un tiempo de residencia (τ) de 12 min y un valor de temperatura constante (T) de 164°C. El valor del error calculado es de 0.1908, lo cual se considera aceptable debido a las incertidumbres inherentes del sistema.

4.4. Aproximación de Redes Neuronales Artificiales al Reactor de Autohidrólisis

Debido a la dificultad para obtener mediciones experimentales intermedias en el reactor de pretratamiento, se construyó como una alternativa de modelado, una red neuronal de tipo perceptrón multicapa para la identificación del reactor experimental. Dicho sistema neuronal utilizó un algoritmo de aprendizaje de retropropagación del error. Otro motivo para seleccionar este tipo de modelos es para incorporar los efectos de extrusión y explosión de vapor presentes en el reactor experimental, debido a que con el modelado por RCTA solamente se cubre la parte de la hidrólisis térmica.

Tomando en consideración el número de capas para una RNA que describe un sistema no-lineal de la sección 2.5, se utilizaron 2 capas ocultas, donde cada capa oculta contiene 10 neuronas y las funciones de activación son del tipo sigmoideal Ec.(2.30); la capa de salida se tiene una función de activación de tipo lineal.

Obtención de los conjuntos de entrenamiento de la RNA

Durante la experimentación en el reactor se tuvieron diversos inconvenientes técnicos, además como se mencionó en la sección 3.2 cada corrida requiere una gran cantidad de paja de trigo en base seca. Por lo tanto, actualmente no se tienen los suficientes datos

experimentales para hacer un entrenamiento con la red neuronal que sea capaz describir el comportamiento dinámico del reactor. Sin embargo, con el objetivo de reproducir los suficientes resultados que se puedan obtener del reactor experimental para tener un entrenamiento adecuado, se realizaron experimentos computacionales con el modelo propuesto en la sección anterior.

El conjunto de datos de entrada de la red fueron las concentraciones iniciales (entrada del primer reactor de la secuencia), junto con el tiempo de residencia de cada reactor en la serie (τ) y la temperatura. Los parámetros de temperatura y tiempo de residencia fueron modificados conforme pasaba el tiempo (con el objetivo de que la RNA fuese capaz de poder capturar el comportamiento transitorio del sistema cuando estas variables cambian su valor). Las salidas fueron el perfil de concentraciones estimado a la salida del último reactor de la secuencia simulando ser los valores de la salida del reactor experimental.

4.5. Diseño de Ley de Control

Debido a que las dinámicas son lentas y suaves, se diseñó una ley de control basada en el error (error=salida del sistema - señal de referencia) del tipo proporcional, integral, derivativo (PID) [38], descrito por la siguiente ecuación.

$$u(t) = K_p e(t) + K_i \int_0^t e(\tau) d\tau + k_d \frac{de}{dt} \quad (4.12)$$

Sin embargo este tipo de controladores son diseñados únicamente para sistemas lineales (no para sistemas no-lineales como el modelo propuesto), por lo tanto fue necesario obtener una aproximación lineal para el sistema no lineal de la sección 4.3 alrededor de ciertos puntos de operación.

Considérese un sistema no lineal cuya salida es función de 2 estados y 1 entrada, x_1 , x_2 y u de modo que $y = f(x_1, x_2, u)$.

Se puede linealizar el sistema alrededor de un punto de operación $(\bar{x}_1, \bar{x}_2, \bar{u})$ mediante la ecuación:

$$f(x_1, x_2, u) - f(\bar{x}_1, \bar{x}_2, \bar{u}) = \frac{\partial f}{\partial x_1} \Big|_{x_1=\bar{x}_1, x_2=\bar{x}_2, u=\bar{u}} \frac{\partial f}{\partial x_2} \Big|_{x_1=\bar{x}_1, x_2=\bar{x}_2, u=\bar{u}} + \frac{\partial f}{\partial u} \Big|_{x_1=\bar{x}_1, x_2=\bar{x}_2, u=\bar{u}} \quad (4.13)$$

Ahora aplicado al sistema no lineal de la Ecuación (4.9) se tiene para la reacción de celulosa/hemicelulosa (4.2), x_1 corresponde a la concentración de cada especie, x_2 corresponde a la actividad ácida y u al tiempo de residencia (τ):

$$f(C, a, u) - f(\bar{C}, \bar{a}, \bar{u}) = \frac{\partial f}{\partial C} \Big|_{C=\bar{C}, a=\bar{a}, u=\bar{u}} + \frac{\partial f}{\partial a} \Big|_{C=\bar{C}, a=\bar{a}, u=\bar{u}} + \frac{\partial f}{\partial u} \Big|_{C=\bar{C}, a=\bar{a}, u=\bar{u}} \quad (4.14)$$

Ahora aplicando al sistema, las ecuaciones, para cada componente, quedan descritas en la Tabla 4.4.

El sistema se linealizó alrededor de los puntos: $\bar{\tau} = 4$ min, $\bar{a} = 5.25$, $\overline{HRR} = 31\%$, $\overline{HFR} = 46\%$, $\overline{OSHA} = 21.5\%$, $\overline{xilosa} = 1.4\%$, $\overline{furfural} = .0065\%$, $\overline{CC} = 79.84\%$, $\overline{CA} = 19.89\%$, $\overline{OSCA} = 0.17\%$, $\overline{Glucosa} = 0.0023\%$, $\overline{HMF} = .0000006\%$. Dichos puntos son los valores de los componentes del sistema en estado estacionario con un tiempo de residencia total de Υ 20 min y una temperatura constante de 160°C.

En la Figura 4.3 se muestra la comparación entre el sistema no-lineal y el sistema linealizado alrededor de los puntos de operación, para la reacción de hemicelulosa (que es el componente que en este trabajo se va a controlar).

Una vez que se tiene el modelo del sistema linealizado se procede al diseño del controlador. Este controlador se sintonizó utilizando las leyes de sintonización se Ziegler-Nichols [38], basado en la respuesta de la planta a una entrada escalón unitario de manera experimental. Este método se caracteriza por dos parámetros que intervienen en él: el tiempo de retardo L y la constante de tiempo Ψ . Bajo este concepto se obtienen las siguientes ganancias para la Ecuación (4.12): $K_p = 6.8$, $K_d = 0.12$, $K_i = 0.4$.

Tabla 4.4: Ecuaciones del sistema linealizado

Componente	Ecuación
CC ^a , HRR ^b	$\frac{dC_2}{dt} = \frac{C_{20}-\bar{C}_2}{\bar{u}} - pH_2\bar{a}e^{\frac{E_2}{RT}}\bar{C}_2 + \left(\frac{-1}{\bar{u}} - pH_2\bar{a}e^{\frac{-E_2}{RT}}\right)(C_2 - \bar{C}_2) + (-pH_2e^{\frac{-E_2}{RT}}\bar{C}_2)(a - \bar{a}) + \frac{\bar{C}_2 - C_{20}}{\bar{u}^2}(u - \bar{u})$
CA ^c , HFR ^d	$\frac{dC_3}{dt} = \frac{C_{30}-\bar{C}_3}{\bar{u}} + pH_1\bar{a}e^{\frac{-E_1}{RT}}\bar{C}_1 + pH_2\bar{a}e^{\frac{-E_2}{RT}}\bar{C}_2 - pH_3\bar{a}e^{\frac{E_3}{RT}}\bar{C}_3 + pH_1\bar{a}e^{\frac{-E_1}{RT}}(C_1 - \bar{C}_1) + pH_2\bar{a}e^{\frac{-E_2}{RT}}(C_2 - \bar{C}_2) + \left(\frac{-1}{\bar{u}} - pH_3\bar{a}e^{\frac{-E_3}{RT}}\right)(C_3 - \bar{C}_3) + (pH_1e^{\frac{-E_1}{RT}}\bar{C}_1 + pH_2e^{\frac{-E_2}{RT}}\bar{C}_2 - pH_3e^{\frac{-E_3}{RT}}\bar{C}_3)(a - \bar{a}) + \frac{\bar{C}_3 - C_{30}}{\bar{u}^2}(u - \bar{u})$
OCSA ^e , OHS ^a ^f	$\frac{dC_4}{dt} = \frac{C_{40}-\bar{C}_4}{\bar{u}} + pH_3\bar{a}e^{\frac{-E_3}{RT}}\bar{C}_3 - pH_4\bar{a}e^{\frac{E_4}{RT}}\bar{C}_4 + pH_3\bar{a}e^{\frac{-E_3}{RT}}(C_3 - \bar{C}_3) + \left(\frac{-1}{\bar{u}} - pH_4\bar{a}e^{\frac{-E_4}{RT}}\right)(C_4 - \bar{C}_4) + (pH_3e^{\frac{-E_3}{RT}}\bar{C}_3 - pH_4e^{\frac{-E_4}{RT}}\bar{C}_4)(a - \bar{a}) + \frac{\bar{C}_4 - C_{40}}{\bar{u}^2}(u - \bar{u})$
Glucosa, Xilosa	$\frac{dC_4}{dt} = \frac{C_{40}-\bar{C}_4}{\bar{u}} + pH_3\bar{a}e^{\frac{-E_3}{RT}}\bar{C}_3 - pH_4\bar{a}e^{\frac{E_4}{RT}}\bar{C}_4 + pH_3\bar{a}e^{\frac{-E_3}{RT}}(C_3 - \bar{C}_3) + \left(\frac{-1}{\bar{u}} - pH_4\bar{a}e^{\frac{-E_4}{RT}}\right)(C_4 - \bar{C}_4) + (pH_3e^{\frac{-E_3}{RT}}\bar{C}_3 - pH_4e^{\frac{-E_4}{RT}}\bar{C}_4)(a - \bar{a}) + \frac{\bar{C}_4 - C_{40}}{\bar{u}^2}(u - \bar{u})$
HMF ^g , Furfural	$\frac{dC_5}{dt} = \frac{C_{50}-\bar{C}_5}{\bar{u}} + pH_4\bar{a}e^{\frac{-E_4}{RT}}\bar{C}_4 + pH_4\bar{a}e^{\frac{E_4}{RT}}(C_4 - \bar{C}_4) + \frac{-1}{\bar{u}}(C_5 - \bar{C}_5) + (pH_4e^{\frac{-E_4}{RT}}\bar{C}_4)(a - \bar{a}) + \frac{\bar{C}_5 - C_{50}}{\bar{u}^2}(u - \bar{u})$
Actividad ácida	$\frac{da}{dt} = \frac{a_0 - \bar{a}}{\bar{u}} - KA(a_\infty - \bar{a}) + \left(\frac{-1}{\bar{u}} + KA\right)(a - \bar{a}) + \frac{\bar{a} - a_0}{\bar{u}^2}(u - \bar{u})$

^aCelulosa cristalina
^bHemicelulosa resistente a la reacción
^cCelulosa amorfa
^dHemicelulosa de fácil reacción
^eOligosacáridos de celulosa solubles en agua
^fOligosacáridos de hemicelulosa solubles en agua
^gHidroximetil furfural

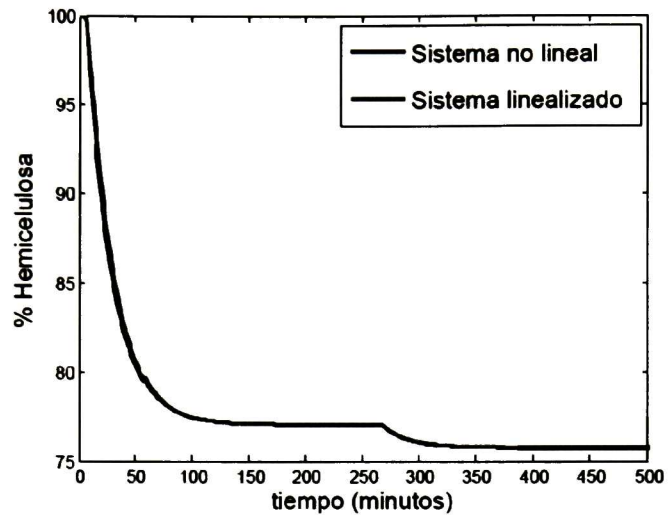


Figura 4.3: Comparación entre el sistema no-lineal y el sistema linealizado

5.1. Comportamiento de Lazo Abierto del Reactor Experimental

5.1.1. Validación Experimental del Modelo Propuesto

Dentro de los experimentos basados en la operación descrita en el Capítulo 3, se realizaron diversas corridas en el reactor experimental. En la mayoría de estos experimentos se realizó un cambio en el valor de rpm del motor de proceso con el objetivo de capturar el comportamiento dinámico del estado transitorio del sistema. Las rpm influyen directamente en el valor del tiempo de residencia (sección 3.2), y varían de 300 a 1500 rpm (50-10 minutos respectivamente), valores mínimos y máximos del motor.

Debido a que las mediciones son discretas y la estrategia que se propone es con un sistema continuo, los valores reales de las concentraciones, actividad ácida y temperatura se aproximaron con curvas de ajuste por splines. De esta manera se tienen los valores intermedios en las mediciones de los resultados experimentales.

En la Figuras 5.1 y 5.2 se muestran los resultados del modelo por RCTA comparados con los resultados de la experimentación realizada el 24 de abril de 2014 (Apéndice A) en el reactor experimental. Para el modelo por RCTA se utilizaron los parámetros cinéticos descritos por la Tabla 4.2 propuestos por Sidiras y col. [54], además de los valores iniciales descritos en la Tabla 4.1. El sistema se simuló con un tiempo de residencia total constante de $\Upsilon = 10$ minutos, con un cambio a los 150 minutos de operación a $\Upsilon = 50$ minutos. Mismos cambios en el tiempo de residencia que se hicieron durante la experimentación del 24 de abril de 2014 (Apéndice A). Además, se utilizó el perfil de temperatura (T) descrito por la Figura 5.3 a) y la actividad ácida del modelo del sistema, mostrada en la Figura 5.3 b).

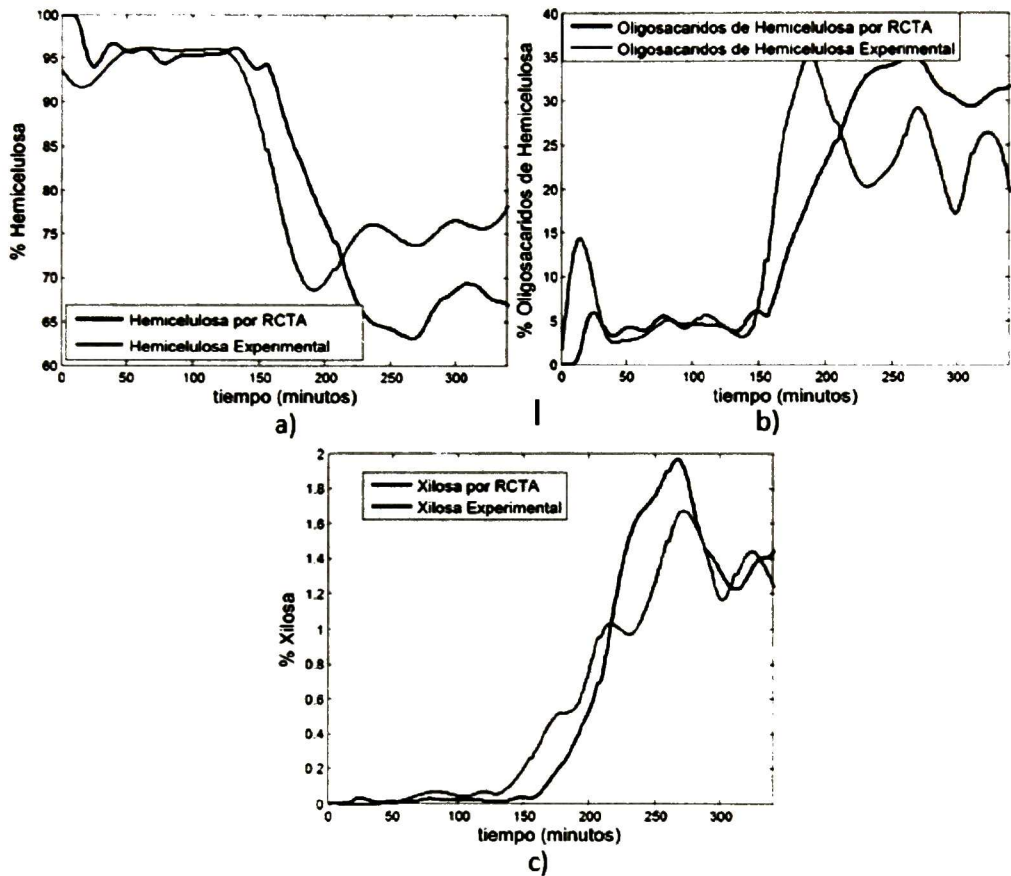


Figura 5.1: Resultados del modelo por RCTA para aproximar la dinámica del reactor experimental. a) Porcentaje en masa de Hemicelulosa, b) Porcentaje en masa de Oligosacáridos de Hemicelulosa, c) Porcentaje en masa de Xilosa

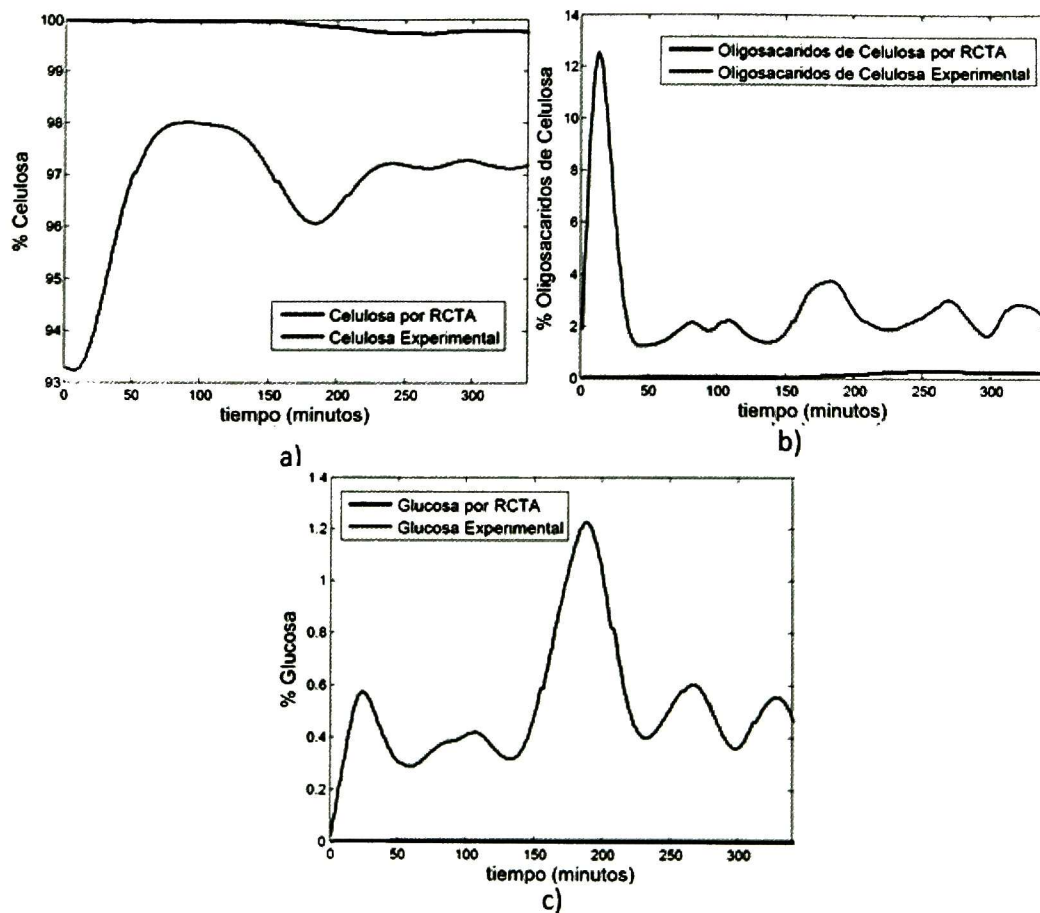


Figura 5.2: Resultados del modelo por RCTA para aproximar la dinámica del reactor experimental. a) Porcentaje en masa de Celulosa, b) Porcentaje en masa de Oligosacáridos de Celulosa, c) Porcentaje en masa de Glucosa

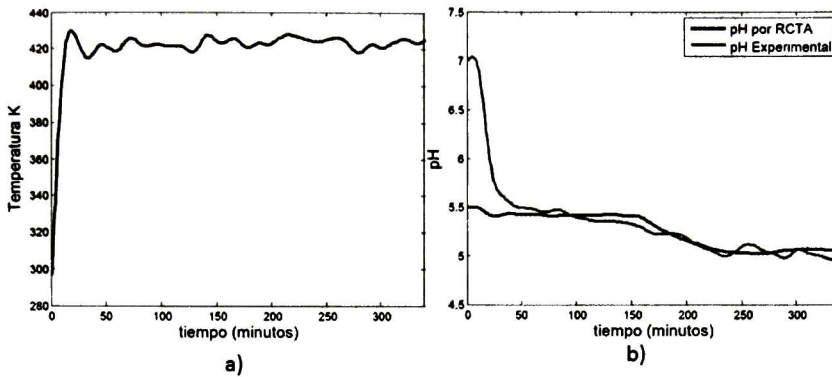


Figura 5.3: a) Perfil de temperatura utilizado durante la experimentación b) Resultados del modelo por RCTA para aproximar la actividad ácida

Se observa como el modelo propuesto tiene un comportamiento similar al que presenta el reactor experimental para la hemicelulosa (Figura 5.1). Para la celulosa (Figura 5.2), en el reactor experimental se obtiene una mayor conversión, por lo que se considera que un ajuste en los parámetros cinéticos de esas ecuaciones diferenciales ofrecerá una mejor aproximación. Esto se puede hacer sin afectar la hemicelulosa, debido a que como se mostró en la sección 4.2 estas reacciones son independientes.

Otro factor a tomar en consideración es la incertidumbre que pueden generar las mediciones de concentración.

Para la comparación hecha en en la Figuras 5.1 y 5.2 se tomó en consideración únicamente la experimentación realizada el 24 de abril de 2014 (Apéndice A). Se realizaron más corridas en el reactor experimental, sin embargo sus comportamientos no fueron tomados en cuenta por diferentes razones, las cuales se detallan en el Apéndice A.

Retomando la Ecuación (2.2) de tiempo de residencia $\tau = \frac{V_R}{v_0}$, se probó utilizar un tiempo de residencia que dependiera del flujo másico del reactor experimental. Esto con el objetivo de tener un mejor análisis de la variable del tiempo de residencia en el reactor.

Para poder aplicar esta ecuación fue necesario añadir el término de la densidad de la paja de trigo, ρ . En este caso V_R fue un parámetro de ajuste, no se conoce con exactitud el volumen de reactor (debido que actualmente no se tiene caracterizado el flujo de entrada al reactor), V_R se ajustó a un 15% de la capacidad total del reactor para que las curvas calculadas por el modelo tuvieran un comportamiento similar a las obtenidas experimentalmente.

La Ecuación (2.2) asociada al modelo por RCTA, queda de la siguiente manera:

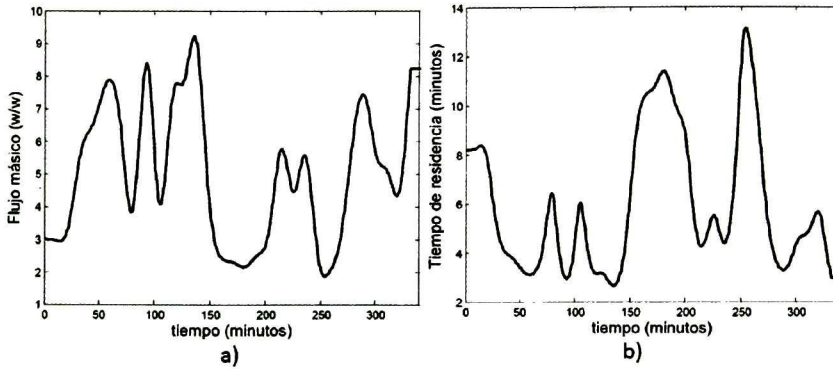


Figura 5.4: a) Perfil del flujo másico experimental b) Valor del tiempo de residencia, con base a la Ecuación (5.1)

$$\tau = \frac{\rho V_R}{n \dot{v}_0} \quad (5.1)$$

Donde el volumen de reactor que se utilizó fue de $V_R = 0.00075507m^3$, $\rho = 130,000 \frac{gr}{m^3}$ [27], n es el número de reactores en la serie ($n = 4$), y el perfil del flujo másico experimental se presenta en la Figura 5.4 a). El comportamiento del tiempo de residencia con base en la Ecuación (5.1) se muestra en la Figura 5.4 b).

Los resultados obtenidos con esta modificación al tiempo de residencia τ se presentan en la Figura 5.5, se puede apreciar que el modelo con τ constante describe mejor el comportamiento del sistema que el modelo con tau variable. La explicación que se le da a este resultado es por las variaciones en el flujo másico (\dot{v}_0) que influyen directamente en el valor del tiempo de residencia (τ).

5.2. Comportamiento de Lazo Abierto del Modelo de RNA

Como se mencionó en la sección 4.4, para el sistema de redes neuronales (RNA) se utilizó un perceptrón multicapa. Este sistema cuenta con una arquitectura de 2 capas ocultas y una de salida (2 capas ocultas son suficientes para aproximar el comportamiento descrito por el sistema [29]). Para cada una de las capas ocultas se utilizaron 10 neuronas debido a que con esta cantidad de neuronas se capturó de manera adecuada la dinámica de los experimentos computacionales. Las funciones de activación del tipo sigmoidal para las capas ocultas y una función de activación lineal para la capa de salida. Para su implementación se utilizó el *toolbox* de MatLab para redes neuronales, que permite hacer modelos de redes neuronales entrenadas por aprendizaje supervisado.

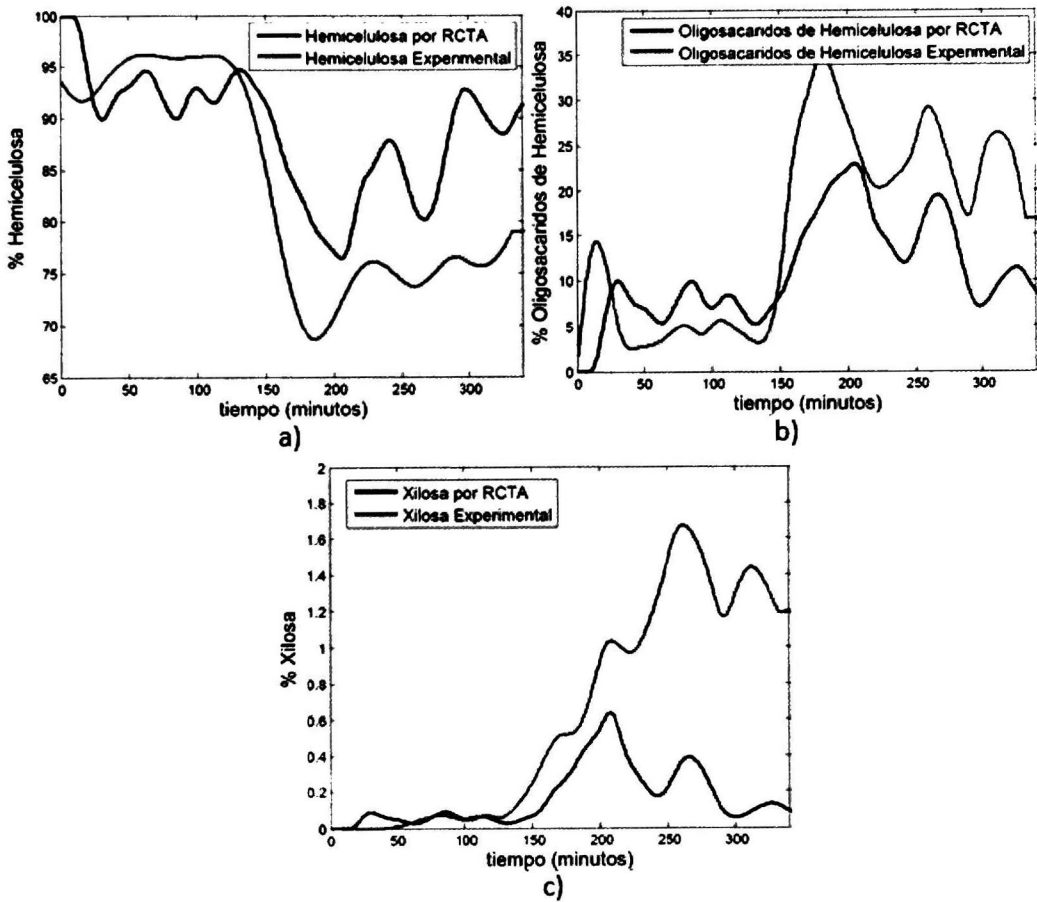


Figura 5.5: Resultados del modelo por RCTA para aproximar la dinámica del reactor experimental utilizando el tiempo de residencia (τ) de la Figura 5.4 b). a) Porcentaje en masa de Hemicelulosa, b) Porcentaje en masa de Oligosacáridos de Hemicelulosa, c) Porcentaje en masa de Xilosa

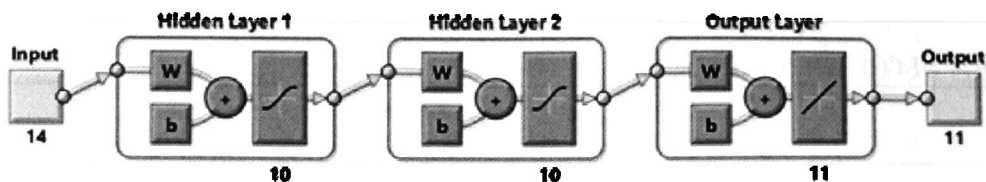


Figura 5.6: Arquitectura del sistema de redes neuronales propuesto

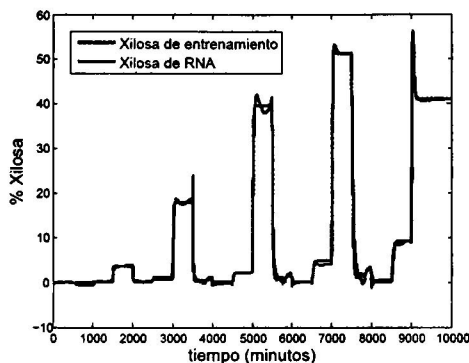


Figura 5.7: Comportamiento de la RNA

Como se mencionó en la sección 4.4, los conjuntos de entrenamiento de entrada para este sistema fueron generados con las condiciones iniciales de concentración de los componentes de la paja de trigo (Tabla 4.1), temperatura y tiempo de residencia. El conjunto de entrenamiento de salida fue el perfil de concentraciones del modelo de RCTA propuesto con dichos parámetros de entrada.

Con el propósito de capturar el comportamiento del reactor ante diferentes variaciones en la entrada, cada 500 minutos se generó un cambio en los valores ya sea de tiempo de residencia o temperatura. Los valores de temperatura fueron 140°C, 160°C, 180°C y el perfil de la experimentación del 24 de abril de 2014. Los valores del tiempo de residencia fueron de 2.5, 5, 7.5 y 10.

La Figura 5.6 muestra la arquitectura propuesta con los conjuntos de entrenamiento, capas ocultas, número de neuronas y funciones de activación. La dinámica de la RNA con respecto a los parámetros de entrenamiento se muestra en la Figura 5.7.

5.3. Dinámica de Lazo Cerrado del Reactor

La estrategia propuesta en este trabajo se completa cerrando el lazo de control para el reactor. Para esto se toma el controlador PID desarrollado en el Capítulo 4. Este

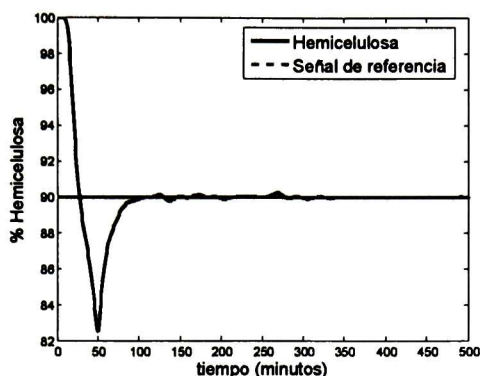


Figura 5.8: Resultados del controlador PID aplicado a la hemicelulosa del sistema para una señal de referencia constante con un valor de 90 % de conversión

controlador se sintonizó mediante las reglas de Ziegler-Nichols sobre una linealización del sistema de referencia; sin embargo, este controlador se aplica al sistema no-lineal del modelo propuesto. El controlador regula cualquier variable del sistema a una referencia constante. Se modificaron empíricamente las ganancias obtenidas por la sintonización por Ziegler-Nichols ($K_p = 6.8$, $K_d = 0.12$, $K_i = 0.4$) para obtener una mejor respuesta del sistema ante la ley de control, quedando de la siguiente manera $K_p = 7.4$, $K_d = 0.02$, $K_i = 0.6$. Para el controlador PID se determinó una saturación en la salida de 10 minutos como valor mínimo y 50 minutos como valor máximo.

En la Figura 5.8 se muestra un caso específico donde se regula una referencia de 90 % de porcentaje en masa de Hemicelulosa. En este caso se utiliza el perfil de temperatura de la experimentación realizada el 24 de abril de 2014 para probar el controlador con la variación de temperatura experimental.

En la Figura 5.9 se muestran las concentraciones de OHSA y xilosa, variables de estado que están acopladas a la variable de hemicelulosa que fue controlada. Se observa que también llegan a sus respectivos estados estacionarios. Cabe señalar que el control también pudiera ser aplicado a cualquier otra de las variables en el sistema (dentro del rango de operación de cada variable), incluyendo la actividad ácida.

La ley de control se muestra en la Figura 5.10 a) y su conversión a rpm para el motor que transporta la paja de trigo, se aprecia en la Figura 5.10 b). Se observa que debido a la saturación asociada al controlador, los valores de la señal de control no sobrepasan los valores que se pueden alcanzar con el reactor experimental.

En la Figura 5.11 se muestra el error entre la señal referencia y la señal controlada.

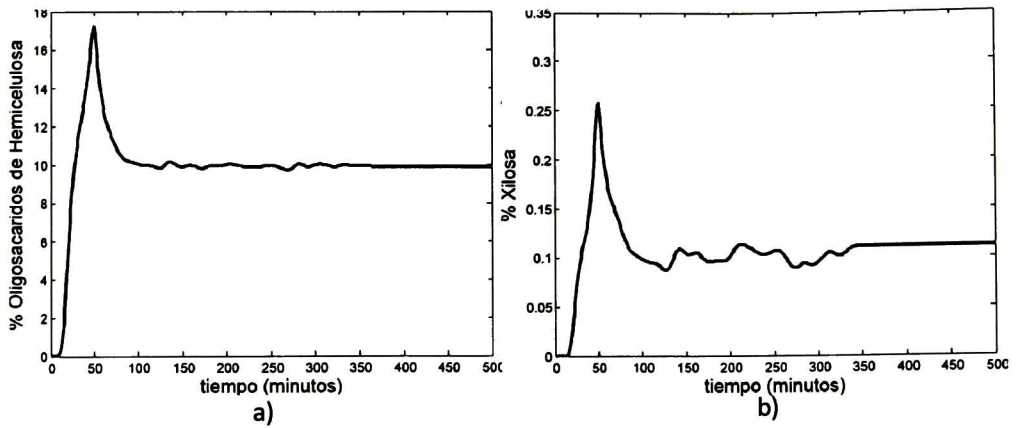


Figura 5.9: Comportamiento de las concentraciones de oligosacáridos y xilosa durante el control de la hemicelulosa

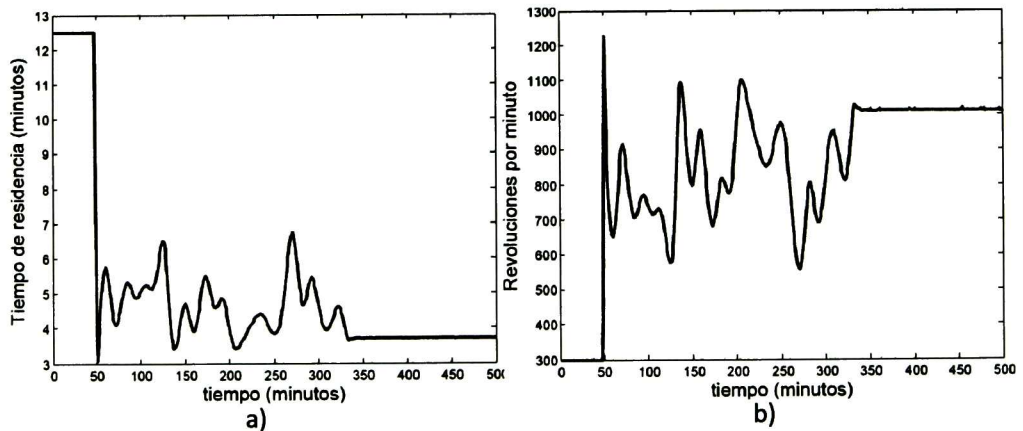


Figura 5.10: Señal de control a) Tiempo de residencia b) RPM para el motor que desplaza la biomasa durante el proceso de autohidrólisis

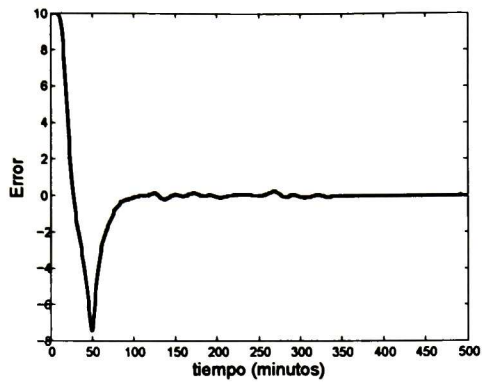


Figura 5.11: Señal de error

El controlador también se probó sobre el sistema de redes neuronales propuesto en la sección 4.4. Los resultados del controlador sobre la concentración de hemicelulosa y el error, se muestran en la Figura 5.12

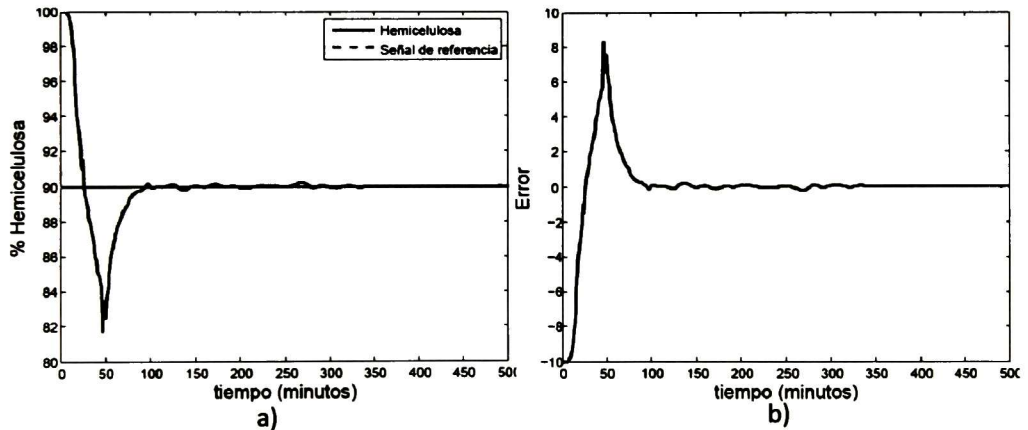


Figura 5.12: Resultados del controlador PID en el sistema de redes neuronales a) asociado a la hemicelulosa del sistema para una señal de referencia constante con un valor de 90% de conversión, b) señal de error

6.1. Conclusiones

Se propone un modelo por RCTA en serie para aproximar el comportamiento del sistema, el cual con los parámetros de Sidiras y col. [54] aproxima el sistema de una manera adecuada. Sin embargo, este modelo utiliza parámetros ajenos al proceso de autohidrólisis que se realiza en el Laboratorio de Biocombustibles; por lo tanto, si se realiza una identificación de nuestro sistema por lotes, se obtendrán otros parámetros cinéticos, los cuales se espera que se ajusten mejor a los perfiles de comportamiento de los componentes de la paja de trigo en el reactor experimental.

Además del modelo por RCTA propuesto, se propone alternativamente un modelo por redes neuronales para describir completamente el sistema (3 procesos del reactor experimental: extrusión, hidrólisis térmica y explosión) y no solamente la parte de hidrólisis térmica. Aunque, en este trabajo se realizó el entrenamiento con experimentos computacionales, se espera que en un futuro se tengan los suficientes resultados experimentales para que la RNA tenga un entrenamiento que capture el comportamiento completo del sistema.

Bajo estas condiciones de temperatura y tiempo de residencia, se observó que los procesos de extrusión y explosión de vapor no influyen en los efectos del reactor de pretratamiento sobre la biomasa. Los resultados de la sección 5.2 muestran que solamente el proceso de hidrólisis térmica afecta a la paja de trigo dentro del reactor experimental. En el caso de que la aportación de las etapas de alimentación y descarga no se consideren despreciable, se propone modelar el sistema por redes neuronales.

Para completar la estrategia, se diseñó una ley de control del tipo PID, para cerrar el lazo de control. Debido a la dinámica del sistema, este tipo de controlador resultó adecuado para regular las concentraciones de componentes de la paja de trigo durante

el proceso de autohidrólisis. Además, se instaló la plataforma de comunicación entre el sistema de operación del reactor experimental con MatLab para implementar las leyes de control que se desarrollen.

6.2. Trabajo Futuro

Como parte del trabajo futuro se propone hacer una identificación del sistema por lotes con las condiciones y paja de trigo que se utilizan en Laboratorio de Biocombustibles, con el fin de obtener parámetros cinéticos asociados al proceso de autohidrólisis bajo nuestras condiciones de operación. Posteriormente, utilizar estos nuevos parámetros para un mejor ajuste al comportamiento del reactor.

Otra aportación a este trabajo es tener un mejor control sobre la variable del tiempo de residencia, debido a que en este trabajo únicamente se considera constante. No fue utilizada la ecuación (2.2) para describir el comportamiento del tiempo de residencia.

Se necesitan realizar corridas con tiempos de operación más largos a los que se reportan en este trabajo, con varios cambios en el tiempo de residencia que sirvan para tener una mejor validación del modelo propuesto. Una vez que se tenga mejor identificado el modelo que se propone en este trabajo, sería interesante el probar diferentes estrategias de control óptimo para alcanzar los rendimientos deseados en el reactor experimental.

Con respecto al reactor experimental, es normal que hayan surgido problemas debido al reto que representa su diseño, construcción y operación; aunque si se realiza un mejor diseño basado en la experiencia que se ha tenido en su operación, se pueden mejorar en gran medida las etapas de alimentación y descarga. Modificaciones que aseguren que la materia prima no se acumule dentro del reactor experimental. Estas mejoras no influirían de manera directa en el modelo propuesto, debido a que solamente esta hecho para el proceso de hidrólisis térmica.

Trabajar el reactor a temperaturas más elevadas ofrece la posibilidad de mejorar rendimientos de conversión. Además el hecho de utilizar una caldera (E-09 en la Figura 3.2) con mayor capacidad permite mantener una temperatura constante. Esto porque con la caldera con que se realizaron los experimentos descritos en este trabajo, existe una variación de temperatura significativa, Figura 5.3 a).

En este trabajo, por cuestiones de simplicidad se consideraron entradas y salidas continuas; sin embargo, como se describió en el Capítulo 3, las mediciones en las entradas y salidas de este sistema son discretas. Por lo tanto, el utilizar un modelo que maneje entradas y/o salidas discretas, o bien un observador para las etapas de alimentación y descarga (E-04 y E-06 de la Figura 3.2, debido a la arquitectura del reactor experimental no es posible tener mediciones en estos puntos), aportarían una mejoría

en la comprensión del comportamiento del reactor, que posteriormente sería de gran utilidad para el diseño de diferentes estrategias de control.

APÉNDICE A

RESULTADOS DE LOS EXPERIMENTOS EN EL REACTOR DE PRETRATAMIENTO

Para realizar las corridas en el reactor experimental se siguió la metodología de experimentación descrita en la sección 3.2.

En el Capítulo 5, solamente se toma en cuenta la experimentación del 24 de abril de 2014 para comparación con el modelo propuesto. Las otras corridas realizadas no se consideraron por diversas razones, entre las que destacan:

- Por cuestiones de aprendizaje en la caracterización del reactor, se tenía una operación distinta a la descrita en el Capítulo 3. Para las corridas realizadas los días del 25 de febrero y el 5 de marzo, las válvulas de descarga de material (Figura 3.2 V-05 y V-06) después de un intervalo de tiempo abrían al mismo tiempo, extrayendo material que aun no tenía el tiempo de residencia requerido.
- De los experimentos realizados solamente en la corrida del 24 de abril de 2014 se tiene el perfil de temperatura, debido a que en la corridas anteriores o bien no se contemplaba medir esta variable o el sensor de temperatura no estaba en funcionamiento.
- Los cambios en el tiempo de residencia no permitieron llegar a un estado estacionario de concentraciones.
- Problemas técnicos durante la ejecución de las corridas.

Los resultados de la experimentación con el reactor del Laboratorio de Biocombustibles se muestran a continuación:

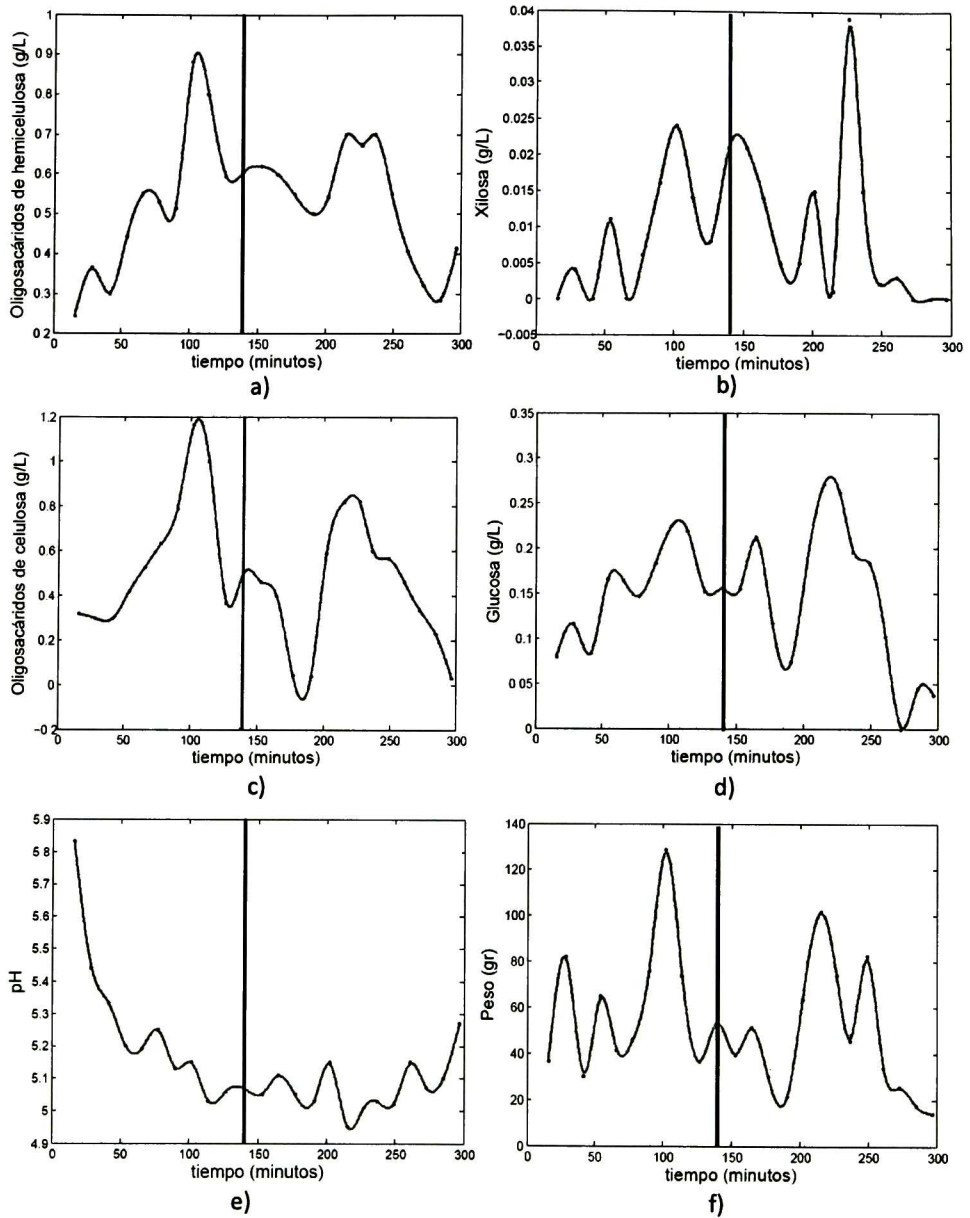


Figura A.1: Experimentación hecha el 25 de febrero del 2014. Cambio en el tiempo de residencia de 1500 a 1000 rpm. a) Perfil de oligosacáridos de hemicelulosa solubles en agua, b) xilosa, c) oligosacáridos de hemicelulosa solubles en agua, d) glucosa, e) pH y f) peso.

APÉNDICE A. RESULTADOS DE LOS EXPERIMENTOS EN EL REACTOR DE PRETRATAMIENTO

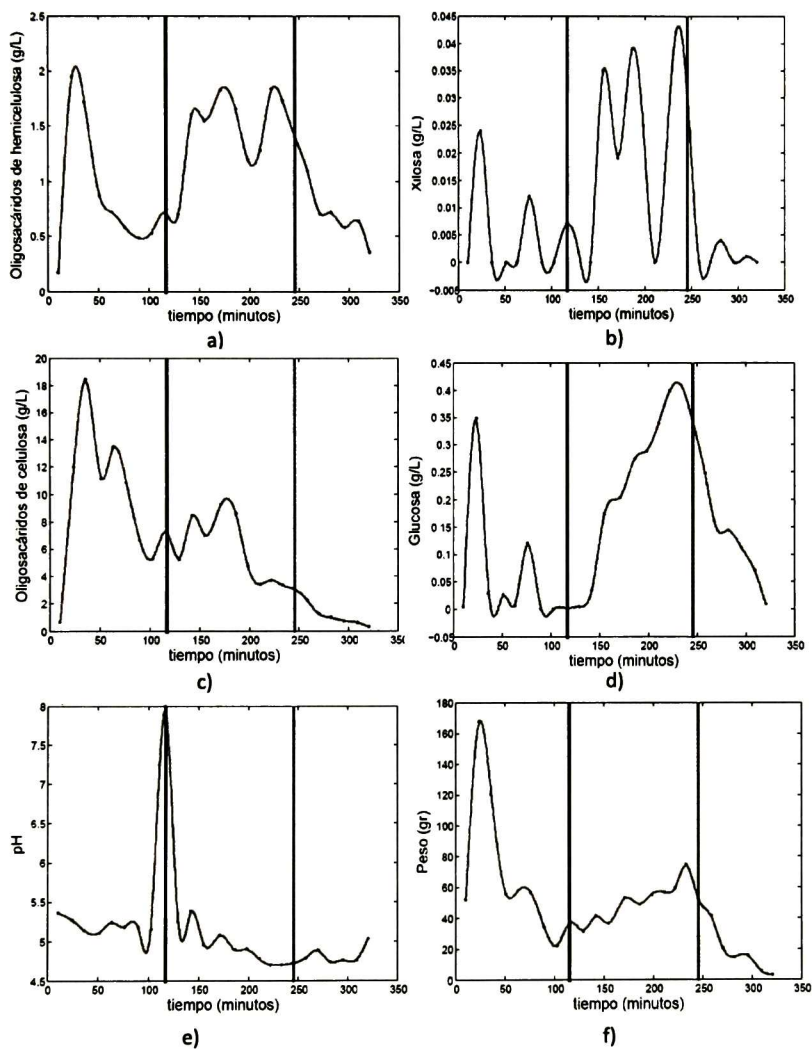


Figura A.2: Experimentación hecha el 5 de marzo del 2014. Cambio en el tiempo de residencia de 500 a 250 rpm y de 250 rpm a 750 rpm. a) Perfil de oligosacáridos de hemicelulosa solubles en agua, b)xilosa, c) oligosacáridos de hemicelulosa solubles en agua, d)glucosa, e) pH y f) peso.

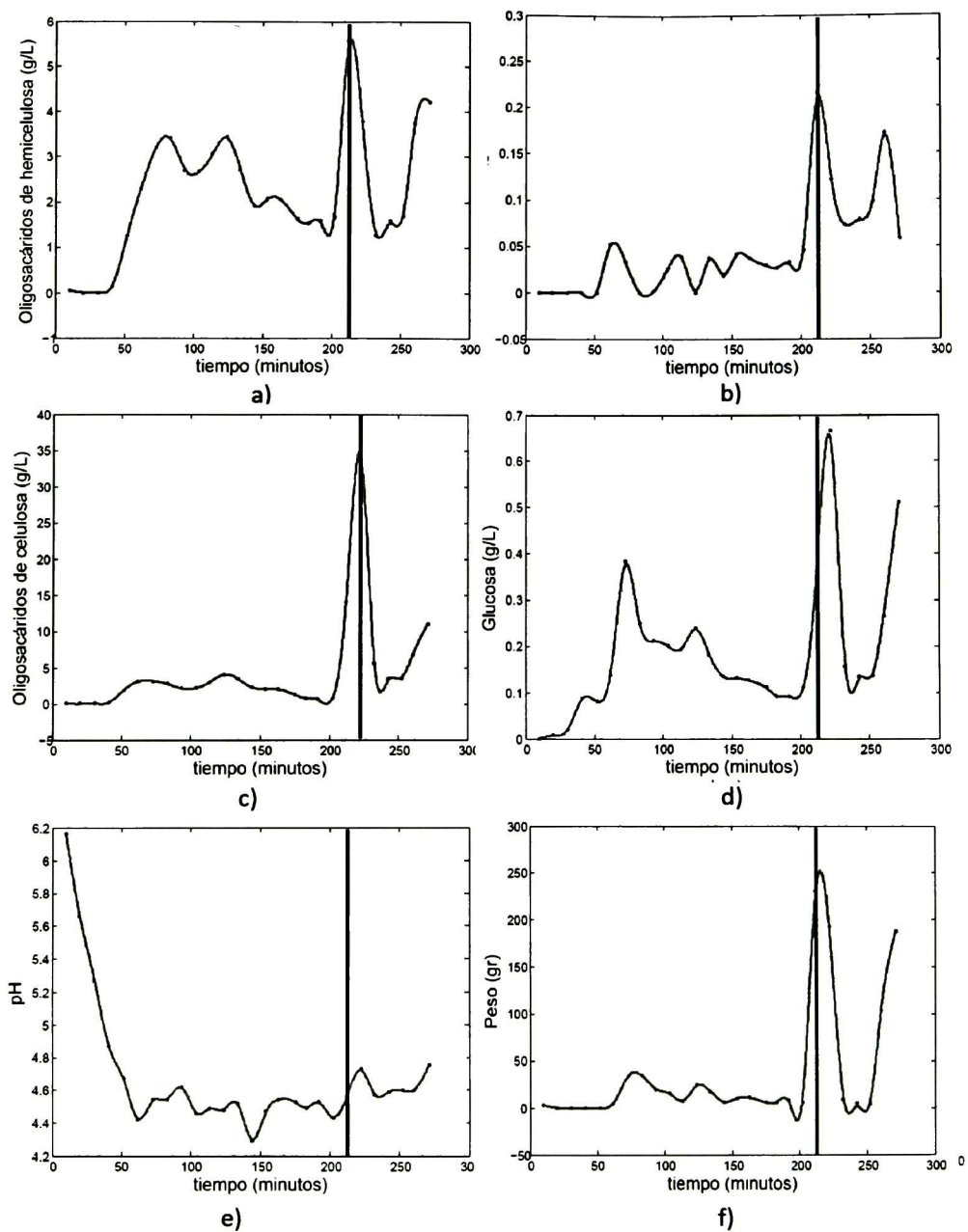


Figura A.3: Experimentación hecha el 12 de marzo del 2014. Cambio en el tiempo de residencia de 300 a 1500 rpm. a) Perfil de oligosacáridos de hemicelulosa solubles en agua, b) xilosa, c) oligosacáridos de hemicelulosa solubles en agua, d) glucosa, e) pH y f) peso.

APÉNDICE A. RESULTADOS DE LOS EXPERIMENTOS EN EL REACTOR DE PRETRATAMIENTO

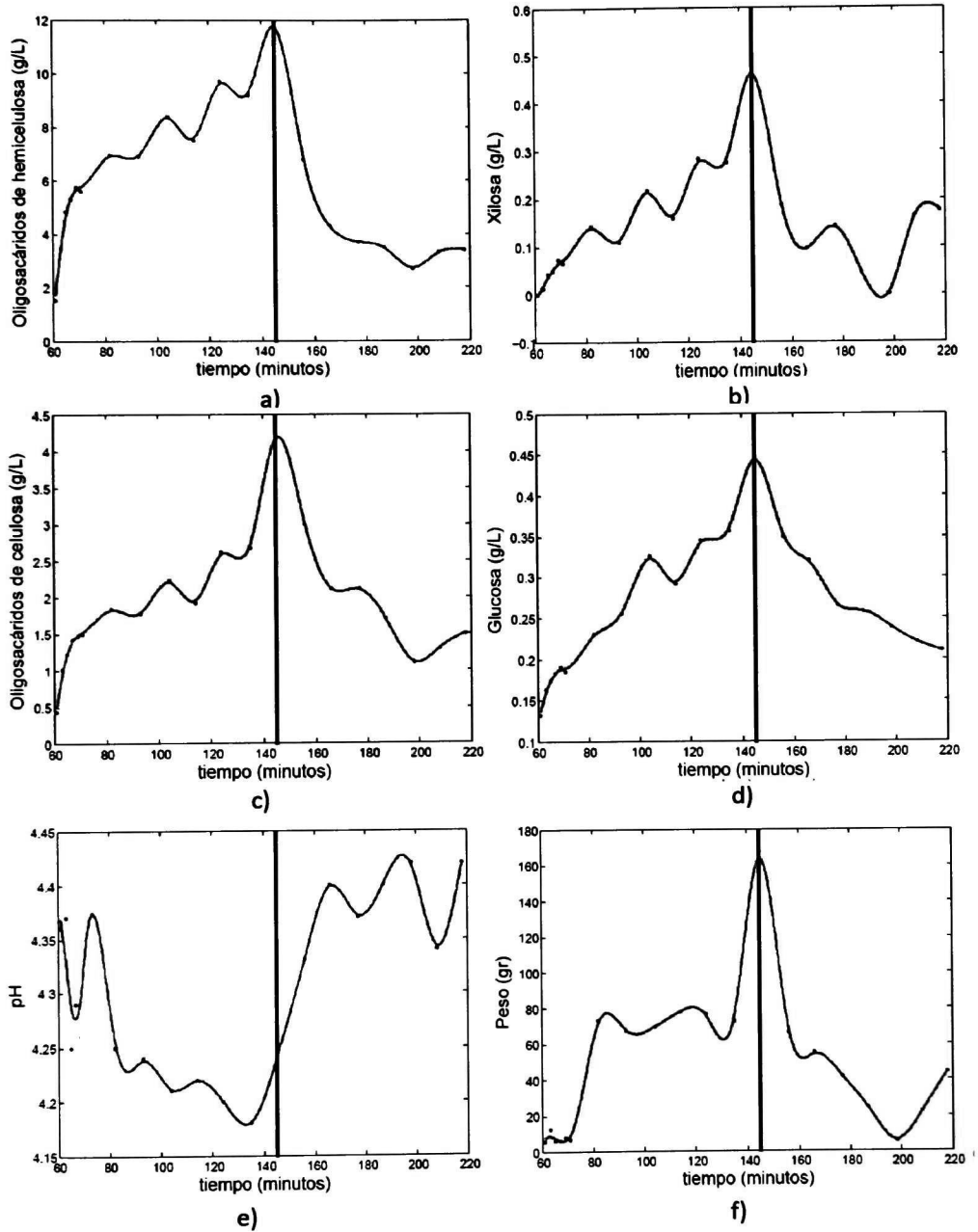


Figura A.4: Experimentación hecha el 3 de abril del 2014. Cambio en el tiempo de residencia de 300 a 1500 rpm. a) Perfil de oligosacáridos de hemicelulosa solubles en agua, b)xilosa, c) oligosacáridos de hemicelulosa solubles en agua, d)glucosa, e) pH y f) peso.

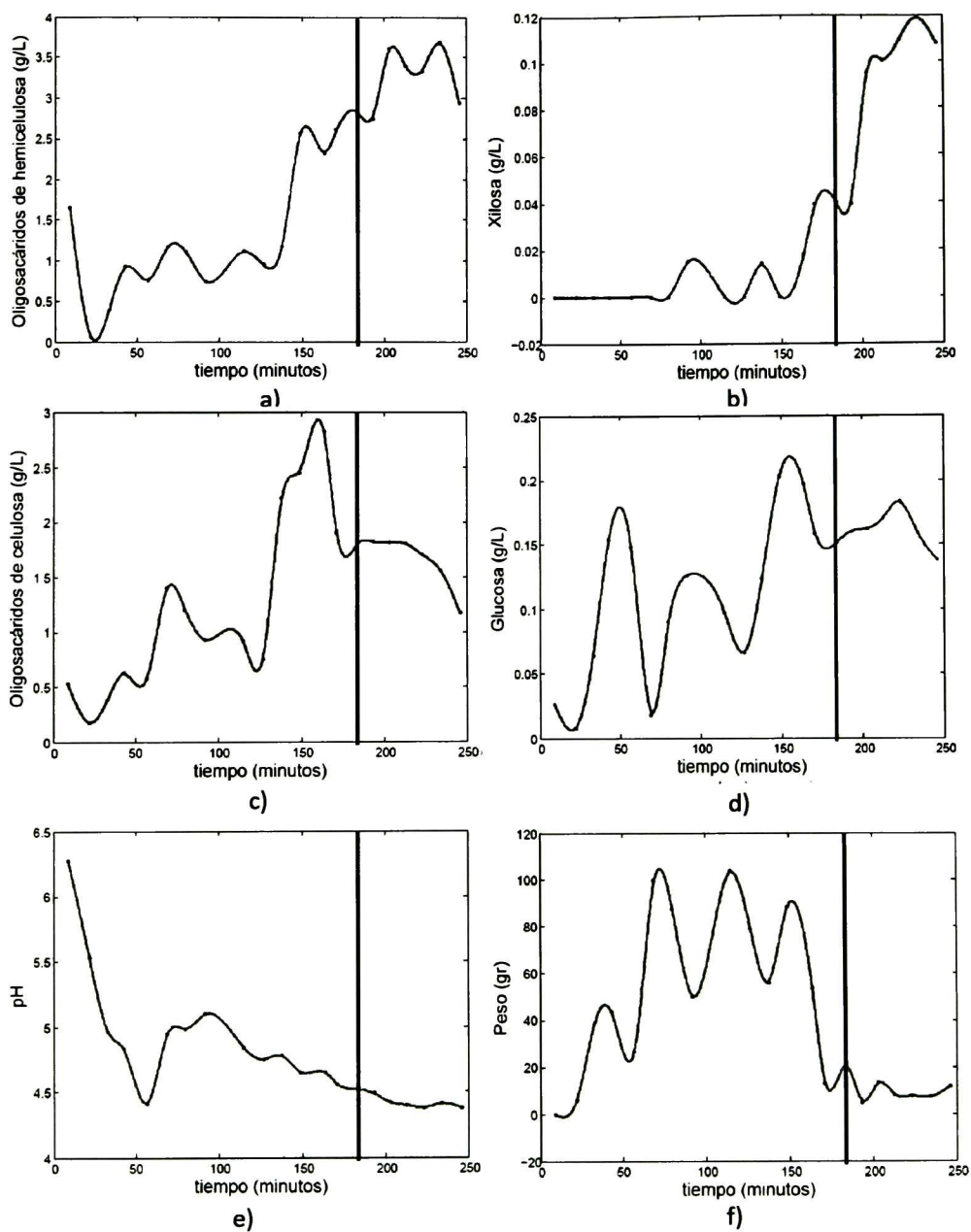


Figura A.5: Experimentación hecha el 9 de abril del 2014. Cambio en el tiempo de residencia de 1500 a 300 rpm. a) Perfil de oligosacáridos de hemicelulosa solubles en agua, b)xilosa, c) oligosacáridos de hemicelulosa solubles en agua, d)glucosa, e) pH y f) peso.

APÉNDICE A. RESULTADOS DE LOS EXPERIMENTOS EN EL REACTOR DE PRETRATAMIENTO

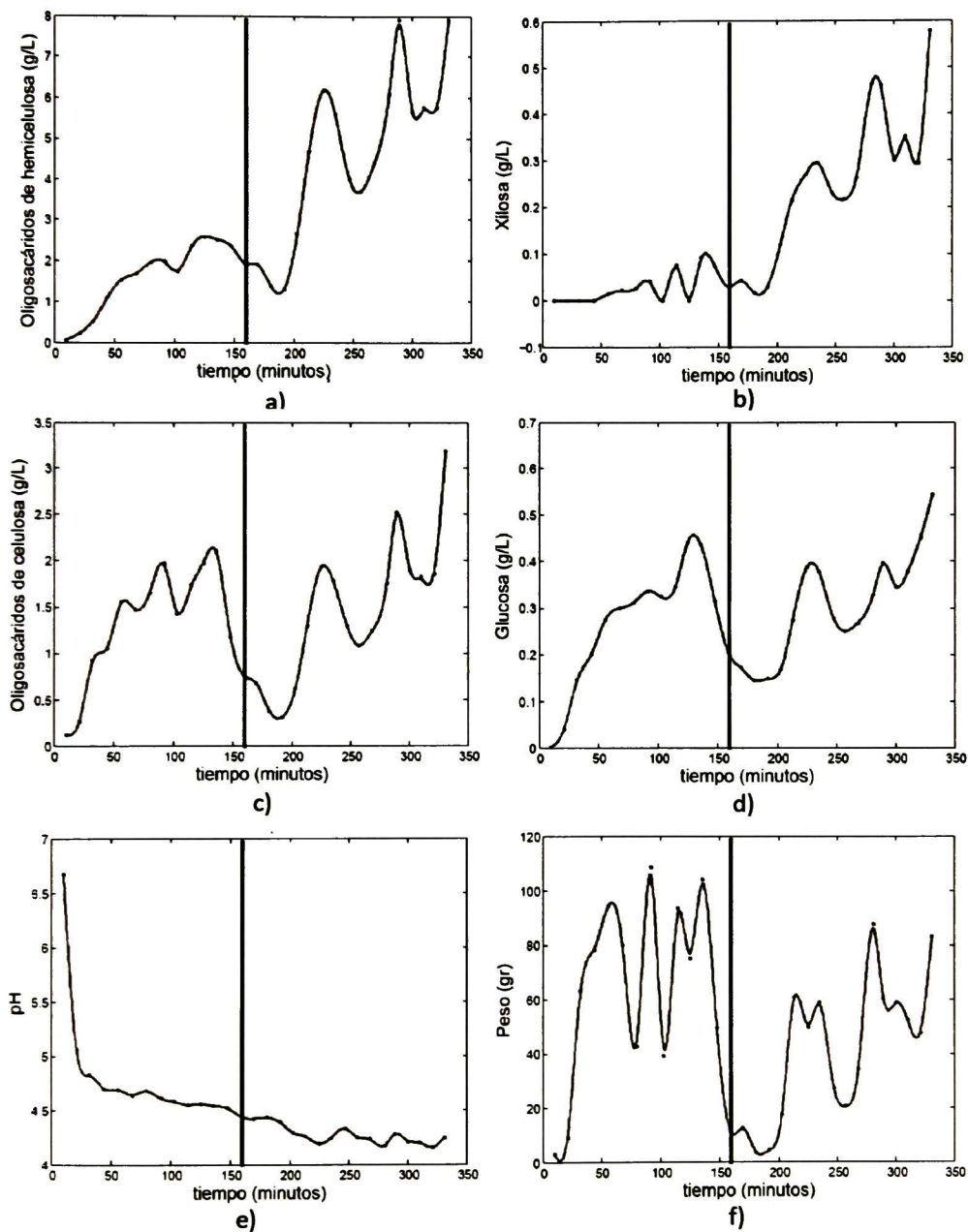


Figura A.6: Experimentación hecha el 24 de abril del 2014. Cambio en el tiempo de residencia de 1500 a 300 rpm. a) Perfil de oligosacáridos de hemicelulosa solubles en agua, b)xilosa, c) oligosacáridos de hemicelulosa solubles en agua, d)glucosa, e) pH y f) peso.

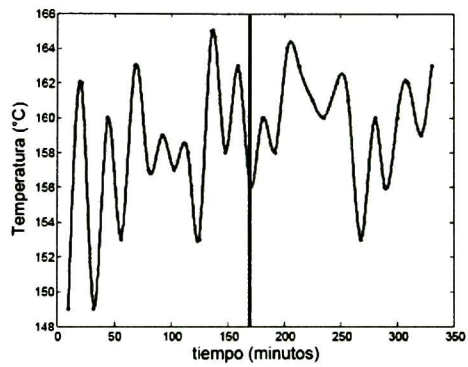


Figura A.7: Perfil de temperatura de la experimentación hecha el 24 de abril del 2014. Cambio en el tiempo de residencia de 1500 a 300 rpm.

APÉNDICE B

PUBLICACIONES

Arturo Sánchez Carmona, Germán Díaz Sánchez. *"Dispositivo Tubular Presurizado para el Tratamiento de Biomasa"* Solicitud de patente para el Instituto Mexicano de la Propiedad Industrial, *expediente MX7a/2014/010223, folio MX/E/2014/059705*, 25 de agosto 2014.

German Diaz-Sanchez, Arturo Sanchez, Carlos Gonzalez-Figueredo. *"Modelado y Control de un Reactor Continuo Tubular para la Autohidrólisis Isotérmica de Biomasa"*. Memorias del XXXV Encuentro Nacional de la AMIDIQ, Puerto Vallarta, Jalisco, México (2014), 3599-3604.

En revisión. A. Sanchez, C. González-Figueredo, G. Díaz. *"Dynamic Modelling and Experimental Validation of a Pilot-Scale Tubular Continuous Reactor for the Autohydrolysis of Lignocellulosic Materials"*, 12th PSE Process Systems Engineering Symposium & 25th ESCAPE European Symposium in Computer Aided Process Engineering Joint Event, Copenhagen, Denmark 31 May - 4 June 2015

- [1] ABATZOGLOU, N., CHORNET, E., BELKACEMI, K., AND OVEREND, R. P. Phenomenological kinetics of complex systems: the development of a generalized severity parameter and its application to lignocellulosics fractionation. *Chemical Engineering Science* 47, 5 (1992), 1109–1122.
- [2] AVELLAR, B. K., AND GLASSER, W. G. Steam-assisted biomass fractionation. i. process considerations and economic evaluation. *Biomass and Bioenergy* 14, 3 (1998), 205–218.
- [3] BINOD, P., SINDHU, R., SINGHANIA, R. R., VIKRAM, S., DEVI, L., NAGALAKSHMI, S., KURIEN, N., SUKUMARAN, R. K., AND PANDEY, A. Bioethanol production from rice straw: an overview. *Bioresource Technology* 101, 13 (2010), 4767–4774.
- [4] BOURLARD, H., AND KAMP, Y. Auto-association by multilayer perceptrons and singular value decomposition. *Biological Cybernetics* 59, 4-5 (1988), 291–294.
- [5] CAMARA, H. Reactor de pretratamiento y sacarificación en continuo. ingeniería básica. "Desarrollo de biorrefinerías para la producción de biocombustibles usando residuos lignocelulósicos" Cinvestav, Unidad de Ingeniería Avanzada. Guadalajara. PROYECTO SENER 150001 (2012).
- [6] CARVALHEIRO, F., DUARTE, L. C., AND GÍRIO, F. M. Hemicellulose biorefineries: a review on biomass pretreatments. *Scientific and Industrial Research*.
- [7] CARVALHEIRO, F., SILVA-FERNANDES, T., DUARTE, L. C., AND GÍRIO, F. M. Wheat straw autohydrolysis: process optimization and products characterization. *Applied Biochemistry and Biotechnology* 153, 1-3 (2009), 84–93.

- [8] CYBENKO, G. Approximation by superpositions of a sigmoidal function. *Mathematics of Control, Signals and Systems* 2, 4 (1989), 303–314.
- [9] ENERGY-DEPARTMENT, U. S. Evaluation of a potential wood-to- ethanol process. in: Assessment of costs and benefits of flexible and alternative fuel use in the us transportation sector. *Technical Report Eleven DOE/EP-0004* (Washington, DC 1993).
- [10] FERIA, M., LÓPEZ, F., GARCÍA, J., PÉREZ, A., ZAMUDIO, M.. AND ALFARO. A. Valorization of leucaena leucocephala for energy and chemicals from autohydrolysis. *Biomass and Bioenergy* 35, 5 (2011), 2224–2233.
- [11] GALLANT, A. R.. AND WHITE, H. On learning the derivatives of an unknown mapping with multilayer feedforward networks. *Neural Networks* 5, 1 (1992). 129–138.
- [12] GARROTE, G., CRUZ, J. M., DOMÍNGUEZ, H., AND PARAJÓ, J. C. Non-isothermal autohydrolysis of barley husks: Product distribution and antioxidant activity of ethyl acetate soluble fractions. *Journal of Food Engineering* 84, 4 (2008). 544–552.
- [13] GARROTE, G., DOMINGUEZ, H., AND PARAJÓ, J. C. Mild autohydrolysis: an environmentally friendly technology for xylooligosaccharide production from wood. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 74, 11 (1999). 1101–1109.
- [14] GARROTE, G., DOMINGUEZ, H., AND PARAJÓ, J. C. Generation of xylose solutions from eucalyptus globulus wood by autohydrolysis–posthydrolysis processes: posthydrolysis kinetics. *Bioresource Technology* 79, 2 (2001). 155–164.
- [15] GARROTE, G., DOMINGUEZ, H., AND PARAJÓ, J. C. Autohydrolysis of corncob: study of non-isothermal operation for xylooligosaccharide production. *Journal of Food Engineering* 52, 3 (2002), 211–218.
- [16] GARROTE, G., FALQUÉ, E., DOMÍNGUEZ, H., AND PARAJÓ, J. C. Autohydrolysis of agricultural residues: Study of reaction byproducts. *Bioresource Technology* 98, 10 (2007). 1951–1957.
- [17] HECHT-NIELSEN, R. Theory of the backpropagation neural network. In *Neural Networks, 1989. IJCNN., International Joint Conference on* (1989), IEEE, pp. 593–605.
- [18] HENDRIKS, A., AND ZEEMAN, G. Pretreatments to enhance the digestibility of lignocellulosic biomass. *Bioresource Technology* 100, 1 (2009), 10–18.

- [19] HIMMEL, M. E., DING, S.-Y., JOHNSON, D. K., ADNEY, W. S., NIMLOS, M. R., BRADY, J. W., AND FOUST, T. D. Biomass recalcitrance: engineering plants and enzymes for biofuels production. *Science* 315, 5813 (2007), 804–807.
- [20] HORNIK, K., STINCHCOMBE, M., AND WHITE, H. Multilayer feedforward networks are universal approximators. *Neural networks* 2, 5 (1989), 359–366.
- [21] ITOH, H., WADA, M., HONDA, Y., KUWAHARA, M., AND WATANABE, T. Bio-organosolve pretreatments for simultaneous saccharification and fermentation of beech wood by ethanolysis and white rot fungi. *Journal of Biotechnology* 103, 3 (2003), 273–280.
- [22] KABEL, M. A., BOS, G., ZEEVALKING, J., VORAGEN, A. G., AND SCHOLS, H. A. Effect of pretreatment severity on xylan solubility and enzymatic breakdown of the remaining cellulose from wheat straw. *Bioresource Technology* 98, 10 (2007), 2034–2042.
- [23] KARNIN, E. D. A simple procedure for pruning back-propagation trained neural networks. *Neural Networks, IEEE Transactions on* 1, 2 (1990), 239–242.
- [24] KARUNANITHY, C., MUTHUKUMARAPPAN, K., AND JULSON, J. Influence of high shear bioreactor parameters on carbohydrate release from different biomasses. *ASABE Paper 84109* (2008).
- [25] KUCHAR, S., NAIR, L. M., AND KUHAD, R. C. Pretreatment of lignocellulosic material with fungi capable of higher lignin degradation and lower carbohydrate degradation improves substrate acid hydrolysis and the eventual conversion to ethanol. *Canadian Journal of Microbiology* 54, 4 (2008), 305–313.
- [26] KUMAR, R., AND WYMAN, C. E. Effects of cellulase and xylanase enzymes on the deconstruction of solids from pretreatment of poplar by leading technologies. *Biotechnology Progress* 25, 2 (2009), 302–314.
- [27] LAM, P., SOKHANSANJ, S., BI, X., LIM, C., NAIMI, L., HOQUE, M., MANI, S., WOMAC, A., NARAYAN, S., AND YE, X. Bulk density of wet and dry wheat straw and switchgrass particles. *Applied Engineering in Agriculture* 24, 3 (2008), 351–358.
- [28] LAPEDES, A., AND FARBER, R. Nonlinear signal processing using neural networks: Prediction and system modelling. *Los Alamos technical report LA-UR-87-2662* (1987).

BIBLIOGRAFÍA

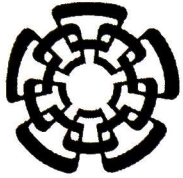
- [29] LAPEDES, A. S., AND FARBER, R. M. How neural nets work. In *Neural Information Processing Systems* (1988), pp. 442–456.
- [30] LASER, M., SCHULMAN, D., ALLEN, S. G., LICHWA, J., ANTAL JR, M. J., AND LYND, L. R. A comparison of liquid hot water and steam pretreatments of sugar cane bagasse for bioconversion to ethanol. *Bioresource Technology* 81, 1 (2002), 33–44.
- [31] LAVOIE, J.-M., CAPEK-MENARD, E., GAUVIN, H., AND CHORNET, E. Production of pulp from salix viminalis energy crops using the first process. *Bioresource Technology* 101, 13 (2010), 4940–4946.
- [32] LEE, J.-W., AND JEFFRIES, T. W. Efficiencies of acid catalysts in the hydrolysis of lignocellulosic biomass over a range of combined severity factors. *Bioresource Technology* 102, 10 (2011), 5884–5890.
- [33] MAKISHIMA, S., MIZUNO, M., SATO, N., SHINJI, K., SUZUKI, M., NOZAKI, K., TAKAHASHI, F., KANDA, T., AND AMANO, Y. Development of continuous flow type hydrothermal reactor for hemicellulose fraction recovery from corncob. *Bioresource Technology* 100, 11 (2009), 2842–2848.
- [34] MITTAL, A., CHATTERJEE, S. G., SCOTT, G. M., AND AMIDON, T. E. Modeling xylan solubilization during autohydrolysis of sugar maple and aspen wood chips: Reaction kinetics and mass transfer. *Chemical Engineering Science* 64, 13 (2009), 3031–3041.
- [35] MONSALVE GIL, J. F., MEDINA DE PÉREZ, V. I., RUIZ COLORADO, Á. A., ET AL. Producción de etanol a partir de la cáscara de banano y de almidón de yuca. *Dyna* 73, 150 (2006), 21–27.
- [36] MOSIER, N., WYMAN, C., DALE, B., ELANDER, R., LEE, Y., HOLTZAPPLE, M., AND LADISCH, M. Features of promising technologies for pretreatment of lignocellulosic biomass. *Bioresource Technology* 96, 6 (2005), 673–686.
- [37] NGUYEN, Q., DICKOW, J., DUFF, B., FARMER, J., GLASSNER, D., IBSEN, K., RUTH, M., SCHELL, D., THOMPSON, I., AND TUCKER, M. Nrel/doe ethanol pilot-plant: Current status and capabilities. *Bioresource Technology* 58, 2 (1996), 189–196.
- [38] OGATA, K. *Ingeniería de control moderna*. Pearson Educación, 2003.
- [39] OVEREND, R., CHORNET, E., AND GASCOIGNE, J. Fractionation of lignocellulose by steam-aqueous pretreatments [and discussion]. *Philosophical Transactions*

- of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences* 321, 1561 (1987), 523–536.
- [40] PAN, X., XIE, D., GILKES, N., GREGG, D. J., AND SADDLER, J. N. Strategies to enhance the enzymatic hydrolysis of pretreated softwood with high residual lignin content. In *Twenty-Sixth Symposium on Biotechnology for Fuels and Chemicals* (2005), Springer, pp. 1069–1079.
- [41] PAPTIOFANOUS, M., BILLA, E., KOULLAS, D., MONTIES, B., AND KOUKIOS, E. Two-stage acid-catalyzed fractionation of lignocellulosic biomass in aqueous ethanol systems at low temperatures. *Bioresource Technology* 54, 3 (1995), 305–310.
- [42] PÉREZ, J., BALLESTEROS, I., BALLESTEROS, M., SÁEZ, F., NEGRO, M., AND MANZANARES, P. Optimizing liquid hot water pretreatment conditions to enhance sugar recovery from wheat straw for fuel-ethanol production. *Fuel* 87, 17 (2008), 3640–3647.
- [43] RANJAN, R., THUST, S., GOUNARIS, C. E., WOO, M., FLOUDAS, C. A., KEITZ, M. V., VALENTAS, K. J., WEI, J., AND TSAPATSIS, M. Adsorption of fermentation inhibitors from lignocellulosic biomass hydrolyzates for improved ethanol yield and value-added product recovery. *Microporous and Mesoporous Materials* 122, 1 (2009), 143–148.
- [44] RODRÍGUEZ, A., MORAL, A., SÁNCHEZ, R., REQUEJO, A., AND JIMÉNEZ, L. Influence of variables in the hydrothermal treatment of rice straw on the composition of the resulting fractions. *Bioresource Technology* 100, 20 (2009), 4863–4866.
- [45] ROJAS-REJÓN, O. A., AND SÁNCHEZ, A. The impact of particle size and initial solid loading on thermochemical pretreatment of wheat straw for improving sugar recovery. *Bioprocess and Biosystems Engineering* (2014), 1427–1436.
- [46] ROMANÍ, A., GARROTE, G., LÓPEZ, F., AND PARAJÓ, J. C. Eucalyptus globulus wood fractionation by autohydrolysis and organosolv delignification. *Bioresource Technology* 102, 10 (2011), 5896–5904.
- [47] ROOS, A. A., PERSSON, T., KRAWCZYK, H., ZACCHI, G., AND STÅLBRAND, H. Extraction of water-soluble hemicelluloses from barley husks. *Bioresource Technology* 100, 2 (2009), 763–769.
- [48] RUMELHART, D. E., MCCLELLAND, J. L., GROUP, P. R., ET AL. *Parallel distributed processing*, vol. 1. MIT press, 1995.

BIBLIOGRAFÍA

- [49] SAHA, B. C., ITEN, L. B., COTTA, M. A., AND WU, Y. V. Dilute acid pretreatment, enzymatic saccharification and fermentation of wheat straw to ethanol. *Process Biochemistry* 40, 12 (2005), 3693–3700.
- [50] SANCHEZ, A., SEVILLA-GÜITRÓN, V., MAGAÑA, G., AND GUTIERREZ, L. Parametric analysis of total costs and energy efficiency of 2g enzymatic ethanol production. *Fuel* 113 (2013), 165–179.
- [51] SÁNCHEZ, C. Lignocellulosic residues: biodegradation and bioconversion by fungi. *Biotechnology Advances* 27, 2 (2009), 185–194.
- [52] SÁNCHEZ, Ó. J., AND CARDONA, C. A. Producción biotecnológica de alcohol carburante i: obtención a partir de diferentes materias primas. *Interciencia* 30, 11 (2005), 671–678.
- [53] SCHELL, D. J., FARMER, J., NEWMAN, M., AND MCMILLAN, J. D. Dilute-sulfuric acid pretreatment of corn stover in pilot-scale reactor. In *Biotechnology for Fuels and Chemicals*. Springer, 2003, pp. 69–85.
- [54] SIDIRAS, D., BATZIAS, F., RANJAN, R., AND TSAPATSI, M. Simulation and optimization of batch autohydrolysis of wheat straw to monosaccharides and oligosaccharides. *Bioresource Technology* 102, 22 (2011), 10486–10492.
- [55] SIDIRAS, D., AND KOUKIOS, E. Acid saccharification of ball-milled straw. *Biomass* 19, 4 (1989), 289–306.
- [56] SUN, Y., AND CHENG, J. Hydrolysis of lignocellulosic materials for ethanol production: a review. *Bioresource Technology* 83, 1 (2002), 1–11.
- [57] TAHERZADEH, M. J., AND KARIMI, K. Pretreatment of lignocellulosic wastes to improve ethanol and biogas production: a review. *International Journal of Molecular Sciences* 9, 9 (2008), 1621–1651.
- [58] TENGBORG, C., STENBERG, K., GALBE, M., ZACCHI, G., LARSSON, S., PALMQVIST, E., AND HAHN-HÄGERDAL, B. Comparison of so₂ and h₂so₄ impregnation of softwood prior to steam pretreatment on ethanol production. In *Biotechnology for Fuels and Chemicals*. Springer, 1998, pp. 3–15.
- [59] THOMSEN, M. H., THYGESEN, A., JØRGENSEN, H., LARSEN, J., CHRISTENSEN, B. H., AND THOMSEN, A. B. Preliminary results on optimization of pilot scale pretreatment of wheat straw used in coproduction of bioethanol and electricity. In *Twenty-Seventh Symposium on Biotechnology for Fuels and Chemicals* (2006), Springer, pp. 448–460.

- [60] TISCARENO, F., AND LECHUGA, F. T. *ABC para comprender reactores químicos con multireacción*. Reverte, 2008.
- [61] WAN, C., ZHOU, Y., AND LI, Y. Liquid hot water and alkaline pretreatment of soybean straw for improving cellulose digestibility. *Bioresource Technology* 102, 10 (2011), 6254–6259.
- [62] WYMAN, C. *Handbook on Bioethanol: Production and Utilization*. CRC press, 1996.
- [63] YU, Q., ZHUANG, X., YUAN, Z., WANG, Q., QI, W., WANG, W., ZHANG, Y., XU, J., AND XU, H. Two-step liquid hot water pretreatment of eucalyptus grandis to enhance sugar recovery and enzymatic digestibility of cellulose. *Bioresource Technology* 101, 13 (2010), 4895–4899.
- [64] ZAMUDIO, M. A., PÉREZ, A., LÓPEZ, F., GARCÍA, J. C., FERIA, M. J., AND ALFARO, A. Neural fuzzy model applied to autohydrolysis of paulownia trihybrid. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 42, 2 (2011), 292–297.
- [65] ZHAO, H., JONES, C. L., BAKER, G. A., XIA, S., OLUBAJO, O., AND PERSON, V. N. Regenerating cellulose from ionic liquids for an accelerated enzymatic hydrolysis. *Journal of Biotechnology* 139, 1 (2009), 47–54.
- [66] ZHAO, X., CHENG, K., AND LIU, D. Organosolv pretreatment of lignocellulosic biomass for enzymatic hydrolysis. *Applied Microbiology and Biotechnology* 82, 5 (2009), 815–827.
- [67] ZHUANG, X., YUAN, Z., MA, L., WU, C., XU, M., XU, J., ZHU, S., AND QI, W. Kinetic study of hydrolysis of xylan and agricultural wastes with hot liquid water. *Biotechnology Advances* 27, 5 (2009), 578–582.



CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DE ESTUDIOS AVANZADOS DEL I.P.N. UNIDAD GUADALAJARA

El Jurado designado por la Unidad Guadalajara del Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional aprobó la tesis

**Modelado y Control de un Reactor Experimental para la
Autohidrólisis de Paja de Trigo**

del (la) C.

Germán DÍAZ SÁNCHEZ

el día 12 de Diciembre de 2014.

Dr. José Javier Ruíz León
Investigador CINVESTAV 3C
CINVESTAV Unidad Guadalajara

Dr. Alexander Georgievich Loukianov
Investigador CINVESTAV 3C
CINVESTAV Unidad Guadalajara

Dr. Arturo del Sagrado Corazón
Sánchez Carmona
Investigador CINVESTAV 3B
CINVESTAV Unidad Guadalajara

Dr. Carlos González Figueredo
Profesor Titular
Instituto Tecnológico de Estudios
Superiores de Occidente



CINVESTAV - IPN
Biblioteca Central



SSIT0013026