

SIMULACIÓN Y MODELAMIENTO DE LA PRODUCCIÓN SECUENCIAL DE BIOGÁS  
E HIDRÓGENO A PARTIR DE LA PULPA DE CAFÉ, POR MEDIO DE LA DIGESTIÓN  
ANAEROBIA UTILIZANDO HERRAMIENTAS COMPUTACIONALES

LAURA JIMENA CAMARGO VEGA  
CAMILA COBOS MOLANO

Proyecto Integral de Grado para optar al título de  
INGENIERO QUÍMICO

Director  
CÉSAR AUGUSTO SÁNCHEZ CORREA  
PhD. M.Sc Ingeniero Químico

Codirector  
JAIME EDUARDO ARTURO CALVACHE  
M. Sc. Ingeniero Químico

FUNDACIÓN UNIVERSIDAD DE AMÉRICA  
FACULTAD DE INGENIERÍAS  
PROGRAMA DE INGENIERÍA QUÍMICA  
2023

**NOTA DE ACEPTACIÓN**

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

Ing.

---

Ing.

**Bogotá D.C, febrero de 2023**

## **DIRECTIVOS DE LA UNIVERSIDAD**

Presidente de la Universidad y Rector de Claustro

**Dr. MARIO POSADA GARCÍA-PEÑA**

*Consejero Institucional*

**Dr. LUIS JAIME GARCÍA-PEÑA**

*Vicerrectora Académica y de investigaciones*

**Dra. ALEXANDRA MEJÍA GUZMÁN**

*Vicerrector Administrativo y Financiero*

**Dr. RICARDO ALFONSO PEÑARANDA CASTRO**

*Secretario General*

**Dr. JOSÉ LUIS MACÍAS RODRÍGUEZ**

*Decano de Facultad de Ingenierías*

**Dra. NALINY PATRICIA GUERRA PRIETO**

*Director del Departamento de Ingeniería Química*

**Ing. NUBIA LILIANA BECERRA**

Las directivas de la Universidad de América, los jurados calificadores y el cuerpo docente no son responsables por los criterios e ideas expuestas en el presente documento. Estos corresponden únicamente a los autores.

## TABLA DE CONTENIDO

	<b>Pág.</b>
<b>INTRODUCCIÓN</b>	15
<b>1. GENERALIDADES</b>	18
1.1 Biomasa	18
1.2 Café	18
1.3 Contexto económico del café en Colombia	19
1.4 Estructura del café	19
1.5 Beneficiado húmedo del café	20
1.6 Subproductos del beneficiado húmedo del café	21
1.6.1 <i>Mucílago de café</i>	22
1.6.2 <i>Cisco de café</i>	23
1.6.3 <i>Borra de café</i>	24
1.6.4 <i>Pulpa de café</i>	25
1.6.5 <i>Beneficios de la pulpa de café</i>	26
1.6.6 <i>Usos de la pulpa de café</i>	27
<b>2 DIGESTIÓN ANAEROBIA</b>	28
2.1 Tecnologías de aprovechamiento para la biomasa	28
2.1.1 <i>Digestión aerobia</i>	28
2.1.2 <i>Fermentación aerobia</i>	29
2.1.3 <i>Digestión anaerobia</i>	30
2.1.4 <i>Etapas de la digestión anaerobia</i>	32
2.1.5 <i>Microorganismos</i>	33
2.1.6 <i>Ventajas de la digestión anaerobia</i>	34
2.2 Biogás	35
2.1.1 <i>Potencial energético del Biogás</i>	35
2.2 Hidrógeno industrial	35
2.2.1 <i>Producción de hidrógeno industrial</i>	36

<b>3</b>	<b>MODELAMIENTO MATEMÁTICO</b>	<b>38</b>
<b>3.1</b>	<b>Parámetros e inhibiciones</b>	<b>39</b>
3.1.1	<i>Temperatura</i>	38
3.1.2	<i>pH</i>	38
3.1.3	<i>Amonio (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) y amoniaco (NH<sub>3</sub>)</i>	39
3.1.4	<i>Agitación</i>	39
3.1.5	<i>Nutrientes (relación C/N)</i>	39
3.1.6	<i>Presión</i>	40
3.1.7	<i>Luz</i>	40
3.1.8	<i>Oxígeno</i>	40
3.1.9	<i>Compuestos de azufre</i>	40
3.1.10	<i>Ácidos orgánicos (ácidos grasos y aminoácidos)</i>	41
3.1.11	<i>Nitrato (NO<sub>3</sub>)</i>	41
3.1.12	<i>Porcentaje de agua</i>	41
3.1.13	<i>Materia seca</i>	42
3.2.1	<i>Modelo termodinámico predictivo para la fase líquida de la mezcla</i>	42
3.2.2	<i>Modelo termodinámico predictivo para la fase vapor</i>	45
3.2.3	<i>Modelo NRTL - HOC</i>	50
3.2.4	<i>Validación del modelo termodinámico</i>	50
<b>4</b>	<b>DISEÑO CONCEPTUAL</b>	<b>103</b>
<b>4.1</b>	<b>Diseño conceptual</b>	<b>104</b>
4.1.2	<i>Química verde</i>	104
4.1.3	<i>Reacciones de la digestión anaerobia</i>	105
4.1.4	<i>Criterios de la materia prima</i>	108
4.1.5	<i>Tipo de procesos (Continuo vs discontinuo)</i>	109
4.1.6	<i>Operaciones unitarias</i>	110

<b>4.1.5</b>	<b><i>Reactores</i></b>	<b>111</b>
<b>4.2.1</b>	<b><i>Ingreso de los componentes involucrados es el proceso</i></b>	<b>117</b>
<b>4.2.2</b>	<b><i>Especificación de pseudocomponentes</i></b>	<b>119</b>
<b>4.2.3</b>	<b><i>Construcción del Flowsheet</i></b>	<b>121</b>
<b>5.</b>	<b>CONCLUSIONES</b>	<b>130</b>
	<b>BIBLIOGRAFÍA</b>	<b>141</b>
	<b>GLOSARIO</b>	<b>147</b>
	<b>ANEXOS</b>	<b>148</b>

## LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1/ Estructura del café	19
Figura 2/ Beneficiado húmedo del café	20
Figura 3/ Mucílago de Café	22
Figura 4/ Cisco de Café	22
Figura 5/ Borra de Café	23
Figura 6 Digestión Anaerobia	28
Figura 7 Fermentación aerobia	29
Figura 8 Proceso de digestión anaerobia en dos etapas	30
Figura 9 Producción de hidrógeno	36
Figura 10 Los primeros pasos para seleccionar métodos de propiedades física	42
Figura 11 Procedimiento para componentes polares y no electrolíticos	43
Figura 12 Opciones para cálculos de fase de vapor con modelos de coeficiente de actividad	44
<i>Figura 13 Ruta de selección de la figura 5</i>	45
Figura 14 Ruta de selección de la figura 6	46
Figura 15/ Ruta de selección para modelo de la fase de vapor	47
Figura 16 Diagrama T-xy Agua / Glicerol. Fuente: Chen, D. H. T.; Thompson, A. R. J. Chem. Eng. Data, 1970, 15, 471 Equilibrios isobáricos vapor- líquido para los sistemas Glicerol-agua y glicerol-agua saturada con cloruro de sodio.	49
Figura 17 Diagrama T-xy- Agua/Amoniaco. Fuente: Clifford, I. L.; Hunter, E. J. Phys. Chem., 1933, 37, 101 El sistema de amoníaco- agua a temperaturas de hasta 150 grados y a presiones de hasta 20 atmósferas	51
Figura 18 Diagrama T-xy Agua / Dióxido de carbono. Fuente: Todheide, K.; Franck, E. U. Z. Phys. Chem., 1963, 37, 387-401 Rango bifásico y la curva crítica en el sistema dióxido de carbono- agua hasta 3500 bar.	53
Figura 19 Diagrama T-xy Agua / Ácido acético. Fuente: Fu, H.; Chen, G.; Han, S. Huaxue Gongcheng, 1986, No. 6, 56-61	55



<b>Figura 20 Diagrama T-xy Agua / Ácido propiónico. Fuente: AmerAmezaga, S. An. Quim., 1975, 71, 127 Equilibrio vapor- líquido a 760mm de sistemas binarios formados por ácido propiónico con agua y alcoholes n- amílico, isoamílico, sec- amílico, t- amílico</b>	<b>57</b>
<b>Figura 21 Diagrama T-xy Ácido acético/ Ácido propiónico. Fuente: Malijevska, I.; Sysova, M.; Vlckova, D. Collect. Czech. Chem. Commun., 1986, 51, 194 Equilibrio vapor- líquido en sistemas fuertemente asociados, los sistemas ácido acético- ácido propiónico y ácido</b>	<b>59</b>
<b>Figura 22 Diagrama T-xy Ácido propiónico/ Ácido butírico. Fuente: Tatsievskaya, G. I.; Kushner, T. M. Sb. Nauch. Tr., Ivanov. Energ. Inst., 1972, No. 14, 256-7 Equilibrio líquido- vapor en los sistemas ácido propiónico + ácido isobutírico y ácido butírico + ác</b>	<b>61</b>
<b>Figura 23 Diagrama T-xy Agua/ Etanol. Fuente: Stabnikov, V. M.; Metyushev, B. D.; Protsyuk, T. B.; Yushchenko, N. M. Pishch. Prom-st. (Kiev), 1972, No. 15, 49-56 Equilibrio en el sistema alcohol etílico + agua a presión atmosférica.</b>	<b>63</b>
<b>Figura 24 Diagrama de proceso básico</b>	<b>68</b>
<b>Figura 25 Diagrama asociado a las ecuaciones del BR1</b>	<b>72</b>
<b>Figura 26 Diagrama asociado ecuaciones del BR2</b>	<b>79</b>
<b>Figura 27 Concentración de bacterias acetogénicos en el reactor BR1 Vs Tasa de Dilución D1, a diferentes concentraciones de celulosa inicial</b>	<b>85</b>
<b>Figura 28 Concentración de celulosa en el reactor BR1 Vs Tasa de Dilución D1, a diferentes concentraciones de celulosa inicial</b>	<b>85</b>
<b>Figura 29 Tasa de flujo de Hidrógeno producida en el reactor BR1 Vs Tasa de Dilución D1, a diferentes concentraciones de celulosa inicial</b>	<b>86</b>
<b>Figura 30 Tasa de flujo de Hidrógeno producida en el reactor BR1 Vs Tasa de Dilución D1 con una concentración de 17g/L de celulosa inicial equivalente a la que contiene la pulpa de café</b>	<b>87</b>
<b>Figura 31 Concentración de bacterias degradadoras de ácido propiónico en el reactor BR2 Vs Tasa de Dilución D2, con diferentes concentraciones iniciales</b>	<b>90</b>

<b>Figura 32 Concentración de bacterias metanogénicas Vs Tasa de Dilución D2, con diferentes concentraciones iniciales</b>	<b>93</b>
<b>Figura 33 Concentración de ácido acético Vs Tasa de Dilución D2, con diferentes concentraciones</b>	<b>96</b>
<b>Figura 34 Tasa de flujo de metano producida en el reactor BR2 Vs Tasa de Dilución D2 con una concentración de 17g/L de celulosa inicial equivalente a la que contiene la pulpa de café</b>	<b>99</b>
<b>Figura 35 Tasa de flujo de metano producida en el reactor BR1 Vs Tasa de Dilución D1 con una concentración de 17g/L de celulosa inicial equivalente a la que contiene la pulpa de café</b>	<b>100</b>
<b>Figura 36 Diagrama de bloques con gasómetros</b>	<b>109</b>
<b>Figura 37 Diagrama de proceso con válvulas</b>	<b>112</b>
<b>Figura 38 Diagrama de proceso con posibles métodos de separación</b>	<b>113</b>
<b>Figura 39 Caracterización de las corrientes de alimentación al MIXER</b>	<b>120</b>
<b>Figura 40 Mezclador industrial</b>	<b>121</b>
<b>Figura 41 Reactor estequiométrico BR1</b>	<b>122</b>
<b>Figura 42 Reactor de mezcla completa BR2</b>	<b>123</b>
<b>Figura 43 Corriente entrada y salida BR2</b>	<b>123</b>
<b>Figura 44 Condiciones de operación BR2</b>	<b>123</b>

## LISTA DE TABLAS

	Pág
Tabla 1. Subproductos del proceso del beneficiado húmedo del café en cada proceso	21
Tabla 2 Composición Café	24
Tabla 3 Cálculo de error para el ELV – Agua/Glicerol	50
Tabla 4 Datos experimentales y teóricos para las curvas de equilibrio entre la mezcla agua/amoniaco	52
Tabla 5 Cálculo de error para el ELV – Agua/Dióxido de carbono	54
Tabla 6 Cálculo de error para el ELV – Agua/Ácido acético	56
Tabla 7 Cálculo de error para el ELV – Agua/Ácido propiónico	58
Tabla 8 Cálculo de error para el ELV – Agua acético/Ácido propiónico	60
Tabla 9 Cálculo de error para el ELV – Agua propiónico /Ácido butírico	62
Tabla 10 Cálculo de error para el ELV – Agua /Etanol. Parte 1	64
Tabla 11 Cálculo de error para el ELV – Agua /Etanol. Parte 2	65
Tabla 12 Variables BR1 Parte 1	73
<i>Tabla 13 Variables BR1 Parte 2</i>	74
Tabla 14 Variables de las ecuaciones del BR2- Parte 1	80
Tabla 15 Concentración de bacterias degradadoras de ácido propiónico en el reactor BR2 Vs Tasa de Dilución D2, con concentración inicial de 15L/h	88
Tabla 16 Concentración de bacterias degradadoras de ácido propiónico en el reactor BR2 Vs Tasa de Dilución D2, con concentración inicial de 25L/h	89
Tabla 17 Concentración de bacterias degradadoras de ácido propiónico en el reactor BR2 Vs Tasa de Dilución D2, con concentración inicial de 35L/h	89
Tabla 18 Concentración de bacterias metanogénicas Vs Tasa de Dilución D2, con concentración inicial de 15L /h	91
Tabla 19 Concentración de bacterias metanogénicas Vs Tasa de Dilución D2, con concentración inicial de 25L /h	92

<b>Tabla 20 Concentración de bacterias metanogénicas Vs Tasa de Dilución D2, con concentración inicial de 35L /h</b>	<b>92</b>
<b>Tabla 21 Concentración de bacterias metanogénicas Vs Tasa de Dilución D2, con concentración inicial de 15L /h</b>	<b>94</b>
<b>Tabla 22 Concentración de bacterias metanogénicas Vs Tasa de Dilución D2, con concentración inicial de 25L /h</b>	<b>94</b>
<b>Tabla 23 Concentración de bacterias metanogénicas Vs Tasa de Dilución D2, con concentración inicial de 35L /h</b>	<b>95</b>
<b>Tabla 24 Methane flow rate = Caudal de metano Vs Tasa de Dilución D2, con concentración inicial de 15L /h</b>	<b>96</b>
<b>Tabla 25 Concentración de bacterias metanogénicas Vs Tasa de Dilución D2, con concentración inicial de 18L /h</b>	<b>97</b>
<b>Tabla 26 Concentración de bacterias metanogénicas Vs Tasa de Dilución D2, con concentración inicial de 25L /h</b>	<b>98</b>
<b>Tabla 27 Concentración de bacterias metanogénicas Vs Tasa de Dilución D2, con concentración inicial de 35L /h</b>	<b>98</b>
<b>Tabla 28/Reacciones de las etapas de hidrólisis y acidogénesis.</b>	<b>103</b>
<b>Tabla 29/Reacciones Aminoácidos</b>	<b>105</b>
<b>Tabla 30/• ¡Error! Marcador no definido.</b>	
<b>Tabla 31/ Parámetros de muestreo de biomasa</b>	<b>107</b>
<b>Tabla 32/ Componentes ingresados a la simulación</b>	<b>116</b>
<b>Tabla 33/Parámetros de interacción binaria por el modelo NRTL-HOC</b>	<b>119</b>
<b>Tabla 34/Parámetros de Temperatura y presión</b>	<b>122</b>
<b>Tabla 35/ Resultados</b>	<b>124</b>
<b>Tabla 36/Flujo de calor reactores</b>	<b>125</b>

## RESUMEN

La digestión anaerobia es un proceso biológico que se caracteriza por tener cuatro (4) etapas en el cual la materia orgánica es descompuesta por acción de microorganismos en ausencia de oxígeno, produciendo biogás, el cual está compuesto principalmente por metano, dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) y trazas de hidrógeno. La DA comprende 4 etapas: hidrólisis, acidogénesis, acetogénesis y la metanogénesis.

Este trabajo de grado tiene como finalidad realizar la simulación y modelamiento de la producción de Hidrógeno y biogás utilizando la pulpa de café un subproducto del beneficiado húmedo del café por medio de la digestión anaerobia. Para dicho objetivo se desarrollan 4 capítulos que hacen referencia a las generalidades del café, de la digestión anaerobia, al modelamiento matemático y por ultimo a la modelación y diseño del proceso.

En el primer capítulo se encuentra información sobre el café, su origen, algunas características de este, su composición, su importancia y el impacto que posee en Colombia, su procesamiento, sus residuos o subproductos y el uso que se le puede dar a estos.

En el segundo capítulo se enfatiza en las tecnologías que se utilizan para el aprovechamiento de residuos agroindustriales, una vez seleccionada de tipo de tecnología analizando la biomasa a utilizar que en este caso es la pulpa de café, se habla más detalladamente de esta, de los microorganismos que necesita para desarrollarse, de sus etapas, de sus productos y del uso y potencial que poseen.

En el tercer capítulo se desarrolla el modelo matemático del proceso, en esta sección inicialmente se habla de los parámetros importantes que se deben tener en cuenta en la digestión anaerobia, incluyendo las inhibiciones, posteriormente se habla del modelo termodinámico que describe la fase gaseosa y líquida de las sustancias a utilizar en el proceso. Por otro lado, se describen los balances de masa y la cinética a utilizar en el proceso, la cual se desarrolla en programa Octave, donde se establece la importancia de la relación de proporción entre los volúmenes de los biorreactores. Para terminar esta

sección se grafican los resultados comparados con los de un artículo base para este proyecto.

Por último, en el cuarto capítulo se describe el diseño conceptual que tendría el proceso, inicialmente se habla de las reacciones que se dan en el proceso, de las metas y niveles de producción para establecer el tipo de proceso a utilizar, también se enfatiza en las operaciones unitarias del proceso, los equipos a utilizar, sus purgas y sistemas de separación. En esta sección finalmente se describe como simular el proceso unificando todo lo anteriormente descrito.

**Palabras clave:** Digestión anaerobia, pulpa de café, hidrógeno, biogás, simulación.

## INTRODUCCIÓN

En Colombia, la producción de café data desde 1835 cuando se comenzaron a exportar los primeros sacos, posteriormente en 1870 la exportación pasó de 60 mil a 600 mil sacos de 60 kg, hoy en día según el último informe de gestión ejecutado por la asociación nacional de cafeteros, Colombia produjo 13.9 millones de sacos en el 2020 y tuvo una caída de 0.9 millones de sacos respecto al 2019 por el confinamiento ocurrido [1]. Colombia contaba con más de 877 mil hectáreas (Ha) en 2018, dedicadas a la plantación de café con una productividad de 18,8 sacos de 60 kg de café por hectárea, cifra promedio entre 2010 y 2018 [2].

En el 2019 se registró una generación de residuos de café de 12.246.994 kg y en el 2020 de 11.339.809 kg de residuos del café [1]. En la industrialización del café se derivan varios residuos como la pulpa, el mucílago, agua producida y el pergamino o película plateada generado en la trilla de café, representando el 44%, 15%, 17.2% y 4.3% del fruto fresco respectivamente. De este proceso se aprovecha aproximadamente un 5% del fruto en su preparación, y el 95% restante está representado en los residuos generados [5].

El manejo de residuos es uno de los pilares de la asociación nacional de cafeteros y de la agenda internacional de desarrollo sostenible, estos residuos normalmente se desechan de manera incorrecta en fosas, en otros casos quedan almacenados en centros de acopio, también algunos subproductos son vertidos en cuerpos de agua. La pulpa de café es el principal subproducto, el cual normalmente se almacena en una planta de procesamiento durante meses, en el transcurso de ese tiempo se producen emisiones de  $CH_4$  y  $N_2O$ , lo que contribuye a la huella de carbono colombiana [6], por otro lado, cuando la pulpa se descompone en el suelo se da una lixiviación de líquidos, lo que produce olores, propagación de vectores y por lo tanto riesgo sanitario. [7].

El mucílago es el segundo subproducto y normalmente es desechado de maneras similares a las de la pulpa. Estos datos dejan entrever el grave problema ambiental que genera la pulpa y los subproductos del café en los países productores, como lo es

Colombia, pero a su vez. Por esta razón se ha optado desde hace varios años por reutilizar estos subproductos como materia prima [9], y ha sido utilizado para la producción de biogás y bioetanol, también se ha estudiado la obtención de alcohol a partir de la pulpa de café por fermentación alcohólica.

Al igual que la pulpa de café, el mucílago también ha sido empleado para la producción de biogás y bioetanol. También se obtuvo en fuentes bibliográficas sobre métodos alternativos de la utilización del subproducto como materia prima en la producción de concentrados para las industrias porcícolas y ganaderas, en preparación de bebidas, vinagre, biogás, cafeína, pectinas, enzimas pépticas, proteínas y abonos [10].

Una de las formas más comunes para la producción de biogás es a través de biodigestores, sin embargo, esto representa un reto para el sector cafetero y para los gobiernos, ya que su implementación refleja inconvenientes en la relación costo-beneficio, esto debido a que los gastos que se requieren en inversión tecnológica y mano de obra son considerablemente altos [11]. Sin embargo, debido a los elevados costos de los combustibles fósiles y su inestabilidad en el precio y dado que la energía obtenida de la pulpa del café proviene de recursos renovables es una alternativa a tener en cuenta para depurar, estudiarla, tecnificar e implementarla en la medida de lo posible [11]. En los últimos años, la producción de biogás ha sido identificada como un proceso sostenible para tratar y valorizar la biomasa residual en Colombia.

Actualmente se han incrementado el uso de la biotecnología: digestión anaerobia, que se constituye como un proceso biológico con cuatro etapas en el cual la materia orgánica es descompuesta por acción de microorganismos en ausencia de oxígeno ( $O_2$ ), produciendo biogás, que está compuesto principalmente por metano ( $CH_4$ ), dióxido de carbono ( $CO_2$ ) y trazas de hidrógeno ( $H_2$ ). Esta técnica permite la obtención secuencial de biogás e hidrógeno, de manera que se propone como alternativa de solución para mitigar el desperdicio de los subproductos a raíz del beneficiado húmedo del café.



## **OBJETIVOS**

### **Objetivo General**

Diseñar a nivel conceptual un proceso de digestión anaerobia para la producción de hidrógeno y biogás a partir de pulpa de café utilizando herramientas computacionales.

### **Objetivos Específicos**

- Establecer un modelo termodinámico que permita el desarrollo del proceso de la digestión anaerobia.
- Establecer el modelo cinético que permita una descripción de los cambios en composición de la pulpa de café por reacciones
- Realizar el diseño conceptual del proceso, en el cual se especifiquen cada una de las etapas que intervienen en la digestión anaerobia.
- Establecer las condiciones de operación que favorecen la producción secuencial de hidrógeno y biogás.

## 1. GENERALIDADES

En el presente capítulo se realiza la descripción de las generalidades del café y la biomasa, se resalta la importancia y el impacto que tiene el café en un país como Colombia, un país cafetero, se realiza una descripción del café y su composición, además del principal proceso de obtención y los subproductos y residuos que se obtienen de él en el procesado.

### 1.1 Biomasa

Biomasa se define como la fracción biodegradable de los productos y residuos de la agricultura, la forestación y sus industrias asociadas. El término también incluye la fracción orgánica de los desperdicios municipales e industriales. Dicha biomasa tiene carácter de energía renovable ya que su contenido energético procede, en última instancia, de la energía solar fijada por los vegetales en el proceso fotosintético. Esta materia orgánica es renovable cuando se produce a la misma velocidad de consumo, evitando la sobreexplotación de los recursos naturales [1].

### 1.2 Café

El café es una fruta de la cual se extraen las semillas, se tuestan y se produce una de las bebidas más populares del mundo. El café es una planta *perenne tropical* perteneciente al género *Coffea* de la *familia Rubiaceae*. Aunque hoy en día se reconocen más de 103 especies son solo 2 las responsables del comercio mundial (*arábiga* y *canephora*) (1). La variedad arábica constituye más del 60% del café, que se comercializa en el mercado internacional, y está catalogada por los consumidores como el mejor café, por sus excepcionales características organolépticas (2).

Esto se debe a la gran variedad de compuestos químicos, los cuales son responsables de otorgar la calidad sensorial y los estímulos ocasionados al sistema nervioso. Por su parte, la especie *canephora* posee un mayor contenido de cafeína y además es

resistente a la roya (3). La producción mundial está dirigida en un 20% a *café Robusta* y el 80% restante corresponde a *café Arábica* (4).

### **1.3 Contexto económico del café en Colombia**

Colombia produjo 13.9 millones de sacos de 60 kg (gracias a una productividad de 19.8 sacos/hectárea) en el 2020 y tuvo una caída de 0.9 millones de sacos respecto al 2019 por el confinamiento ocurrido [1]. En 2020 los caficultores recogieron una cosecha por valor de \$9 millones, gracias a la cotización buena del café en la bolsa, de \$603.174 pesos, y una prima de calidad promedio para el grano colombiano de \$266.666 pesos, que se tradujeron en un precio interno promedio de \$1.048.117 por carga de 125 kg de café. [1]

El sector del café genera retribuciones importantes económicas, primero genera cerca de 785 mil empleos lo que equivale al 26% del total del empleo agrícola convirtiéndose en uno de los sectores agropecuarios que provee más empleos en Colombia, por otro lado, según datos del Banco de la República informan que proporciona un efecto multiplicador de un incremento de 10% en el ingreso cafetero es de 43pb sobre el PIB nacional, en el departamento de Caldas con 38.758 caficultores y 87.127 hectáreas plantadas de café el producto representa el 59% del PIB agrícola del departamento. [2] Por otro lado, en la industrialización del café se derivan varios residuos como la pulpa, el mucílago, agua producida y el pergamino o película plateada generado en la trilla de café, representando el 44%, 15%, 17,2% y 4,3% del fruto fresco respectivamente. De este proceso se aprovecha aproximadamente un 5% del fruto en su preparación, y el 95% restante está representado en los residuos generados [5]. En el 2019 se registró una generación de residuos de café de 12.246.994 kg y en el 2020 de 11.339.809 kg de residuos del café [1].

### **1.4 Estructura del café**

El fruto del café, más comúnmente conocido como la cereza del café, se divide en dos partes: Pericarpio: la cual a su vez está compuesta por tres capas externas de la fruta: exocarpio (piel externa), mesocarpio (mucílago y pulpa) y el endocarpio (pergamino). Semilla la cual a su vez consta de una película plateada, endospermo y un embrión [2]. La distribución de las partes se puede apreciar en la imagen 1.

**Figura 1.**

*Estructura del café*



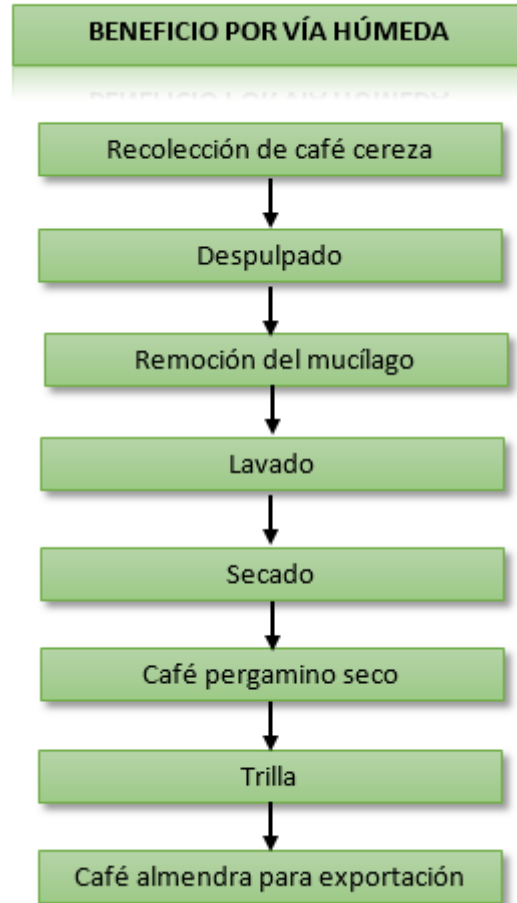
**Nota.** Descripción del contenido de la figura. Tomado de: Siegrist, H., Batstone, D. Free ammonia and pH inhibition of acetotrophic methanogenesis at meso and thermophilic conditions. In: 9th World Congress Anaerobic Digestion 2001. Technologisch Instituut VZW, pp. 395–400, 2001.

### 1.5 Beneficiado húmedo del café

El proceso por medio del cual se somete al fruto del café se identifica como beneficiado húmedo del café, el cual se realiza por distintas etapas que tienen funciones específicas para lograr una transformación correcta del café extraído de la planta al café pergamino seco. Entre estas etapas se encuentra la recolección, recibo, primera clasificación, despulpado, segunda clasificación, fermentación, remoción del mucílago, lavado, tercera clasificación, secado, y almacenamiento y manejo productos secundarios [3]

**Figura 2.**

*Beneficiado húmedo del café*



**Nota.** Descripción del contenido de la figura. Tomado de: Referencia. Tomado de: Puerta, G. I. (2000). Beneficie correctamente su café y conserve la calidad de la bebida. Centro Nacional de Investigaciones de Café (Cenicafé).

## 1.6 Subproductos del beneficiado húmedo del café

Durante la producción de café y en el proceso del beneficiado húmedo del café se pasa por varias etapas donde se producen diferentes subproductos que normalmente son desechados de manera incorrecta. Inicialmente, se realiza la recolección de los frutos, posteriormente despulpan la pulpa de grano por vía mecánica y el uso de agua, luego se

remueve el mucílago mecánicamente, se realiza un lavado, un secado y por último se trilla para obtener el café listo para ser consumido.

**Tabla 1.**

*Subproductos del proceso del beneficiado húmedo del café en cada proceso*

<b>Proceso</b>	<b>Residuo obtenido</b>	<b>Perdida en gramos</b>	<b>Referencia</b>
Despulpado	Pulpa	436	[11]
Desmucilaginado	Mucílago	149	[11]
Secado	Agua	171	[11]
Trilla	Cisco	42	[11]
Preparación bebida	Borra	104	[11]
Pérdida total		902	[11]

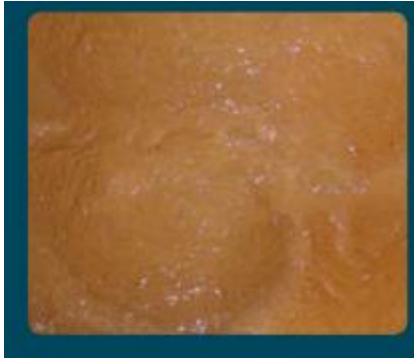
**Nota.** Tomado de: Rodríguez, N., & Zambrano, D. A. (2013). Los subproductos del café: fuente de energía renovable. Centro Nacional de Investigaciones de Café (Cenicafé).

### **1.6.1 Mucílago de café**

Este subproducto se genera en la etapa de desmucilaginado y en base húmeda representa el 14.85% del peso del fruto fresco, está compuesto principalmente por agua, azúcares y sustancias pépticas. Es utilizado para la producción de biogás, bioetanol y etanol [11].

### Figura 3

#### Mucílago de Café



**Nota:** Tomado de: Rodríguez, N., & Zambrano, D. A. (2013). *Los subproductos del café: fuente de energía renovable*. Centro Nacional de Investigaciones de Café (Cenicafé).

#### 1.6.2 Cisco de café

Hace parte del endocarpio del fruto y está constituido por una mascarilla y una película plateada, este representa en peso el 4.2% del fruto seco, se produce en el proceso de la trilla del café. Normalmente se quema para producir vapor [11].

## Figura 4

### Cisco de Café



**Nota.** Tomado de: Rodríguez, N., & Zambrano, D. A. (2013). Los subproductos del café: fuente de energía renovable. Centro Nacional de Investigaciones de Café (Cenicafé)

### **1.6.3 Borra de café**

Este residuo se genera en las fábricas que procesan el café soluble y corresponde a la fracción insoluble del grano tostado, aproximadamente representa el 10% del fruto seco. Es utilizado como combustible directo en calderas, para la producción de biogás, bioetanol, biodiesel, entre otros [11].



## Figura 5

### Cisco de Café



**Nota.** Tomado de: Rodríguez, N., & Zambrano, D. A. (2013). Los subproductos del café: fuente de energía renovable. Centro Nacional de Investigaciones de Café (Cenicafé).

#### 1.6.4 Pulpa de café

Es el primero producto que se obtiene del beneficiado por vía húmeda del procesamiento del fruto del café, representa aproximadamente el 43.58% del peso del fruto seco. El promedio de la producción de pulpa de café por año es de  $2,25 \frac{ton}{Ha*año}$ , lo cual es una de las cifras más representativas de subproductos de toda la cadena de suministro [11], es el subproducto que mayor contaminación posee. Se caracteriza por tener una humedad alta, y 45,67% de azúcares reductores, también contiene 2,262% de cafeína [42]. Ha sido utilizada como combustible directo porque posee un poder calorífico de  $15,88 \frac{Mj}{Kg}$  [11], también se ha utilizada para producir bioetanol y como abono a la tierra sin embargo esto produce un problema ambiental por sus altas cantidades de desecho

**Tabla 2**

*Composición Café*

<b>Componente</b>	<b>g%</b>
Agua	81,8
Celulosa	17,7
Hemicelulosa	0,23
Amoniaco	0,1
Dextrosa	0,17

**Nota.** Se presentan las composiciones del café. Tomado de: Rodríguez, N., & Zambrano, D. A. (2013). Los subproductos del café: fuente de energía renovable. Centro Nacional de Investigaciones de Café (Cenicafé).

### **1.6.5 Beneficios de la pulpa de café**

De acuerdo con lo mencionado previamente, es posible afirmar que la pulpa de café es el componente más representativo dentro de la composición del fruto del café. Sin embargo, no es única característica que lo posiciona como una promisorio fuente de aprovechamiento para la industria alimenticia y energética. Dentro de su contenido, es importante destacar la importante cantidad de proteínas, carbohidratos y minerales además de altos niveles de potasio, taninos, polifenoles y cafeína que la hace una materia orgánica de amplio potencial [11]. Gracias a los compuestos que hacen parte de la pulpa, ésta puede ser considerada como una materia prima para la obtención de diferentes tipos de sustancias utilizadas en prevención de enfermedades degenerativas [22] teniendo en cuenta que se ha establecido una relación entre el consumo de los polifenoles y la reducción de riesgos de padecer enfermedades crónicas, incluyendo enfermedades cardiovasculares y diabetes [15]

### **1.6.6 Usos de la pulpa de café**

- **Fertilizantes:** uno de los usos más frecuentes para los cuales es destinado este subproducto es en la producción de fertilizantes orgánicos, ya que no constituye un proceso complejo y representa una promisorio oportunidad principalmente para los caficultores, dado que les permite cumplir con los parámetros exigidos por las cooperativas en términos ambientales y económicos. Estos fertilizantes pueden obtenerse como subproducto de la digestión anaerobia por el elevado contenido orgánico generado por acción de las comunidades bacterianas.
- **Alimento para ganado:** la comida tradicional de los rumiantes corresponde al pasto, sin embargo, este carece de un elevado contenido de proteína, adicionalmente relentiza el sistema digestivo del animal [3]. De acuerdo a lo anteriormente expuesto, se ha implementado la pulpa de café como suplemento alimenticio del ganado puesto que contiene altos niveles de fibra, siendo suministrada en valores que varían entre el 20% y el 60% [43].
- **Producción de biocombustibles:** con base en la considerable cantidad de materia orgánica que integra la pulpa de café, se ha evaluado la posibilidad de diversificar la matriz energética, esto utilizando la celulosa y hemicelulosa como materia prima para la generación de biocombustibles. Sin embargo, no se dispone de suficiente información experimental con respecto a la estimación del potencial que tiene la pulpa de café para la producción de energía (biogás).
- **Harina de pulpa de café:** la industria alimentaria es uno de los focos con mayor potencial uso de la pulpa de café, por la fibra y minerales que contiene. La pulpa de café procesada se puede convertir en un polvo fino con textura similar a la harina, con altos niveles de fibra y proteína y sin la presencia de gluten en comparación con las otras harinas tradicionales [43].

## 2 DIGESTIÓN ANAEROBIA

En el presente capítulo se caracterizan las técnicas para el aprovechamiento de la biomasa, más específicamente la digestión anaerobia, la cual comprende las etapas, las variables de entrada y respuesta, los equipos y los microorganismos involucrados en el desarrollo del proceso de conversión biológica.

### 2.1 Tecnologías de aprovechamiento para la biomasa

La biomasa puede aprovecharse para producir energía térmica, eléctrica y mecánica. Para ello, se utilizan diversos métodos, que a grandes rasgos pueden diferenciarse en termoquímicos y bioquímicos. Entre los primeros destacan la combustión y la gasificación [4].

Entre los bioquímicos tiene especial relevancia la digestión anaeróbica, por su amplio uso comercial. La utilización de un método u otro depende de las características del combustible, de la demanda y de la naturaleza de su aplicación [4].

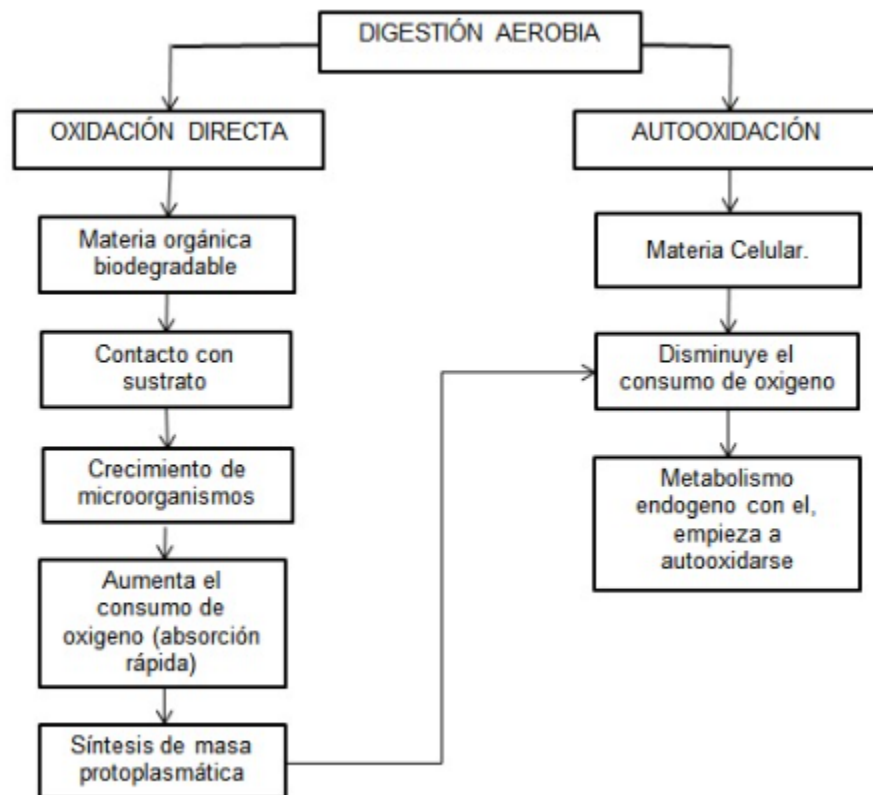
#### 2.1.1 Digestión aerobia

Se trata de la descomposición biológica de la materia orgánica en presencia de oxígeno, consta principalmente de un sustrato que al hacer contacto con los microorganismos hace que aumente el crecimiento de estos, ya que existe una absorción y asimilación rápida de nutrientes.[22] Para realizar las funciones de síntesis de nueva masa protoplasmática, los microorganismos empiezan la etapa de oxidación por lo que su tasa de crecimiento disminuye a lo largo del tiempo, por lo que la demanda de oxígeno también disminuye. Cuando la materia orgánica es apenas suficiente para subsistir los microorganismos por medio de su metabolismo endógeno empiezan a autooxidarse, este proceso se puede observar en la figura 1. [57].

Se requiere de cierto grado de agitación para que este proceso sea eficaz y confiable y se obtienen principalmente productos finales inocuos y materia celular [58]. [22]

**Figura 6**

*Digestión aaerobia*



**Nota.** Se presenta un diagrama de la metodología de la digestión aerobia.

### 2.1.2 Fermentación aerobia

Consiste en la degradación de materia orgánica en presencia de oxígeno por medio de bacterias, para producir principalmente dióxido de carbono, agua y otros componentes, como se observa en la figura 2. En este tipo de fermentación, se añade normalmente una solución rica en nutrientes, oxígeno, un antiespumante y se inoculan los microorganismos, las condiciones de operación pueden variar debido a la acumulación de productos de desecho y a la multiplicación de los microorganismos +

**Figura 7**

*Fermentación aerobia*



**Nota.** Se presenta un diagrama de la metodología de la fermentación aerobia.

**2.1.3 Digestión anaerobia**

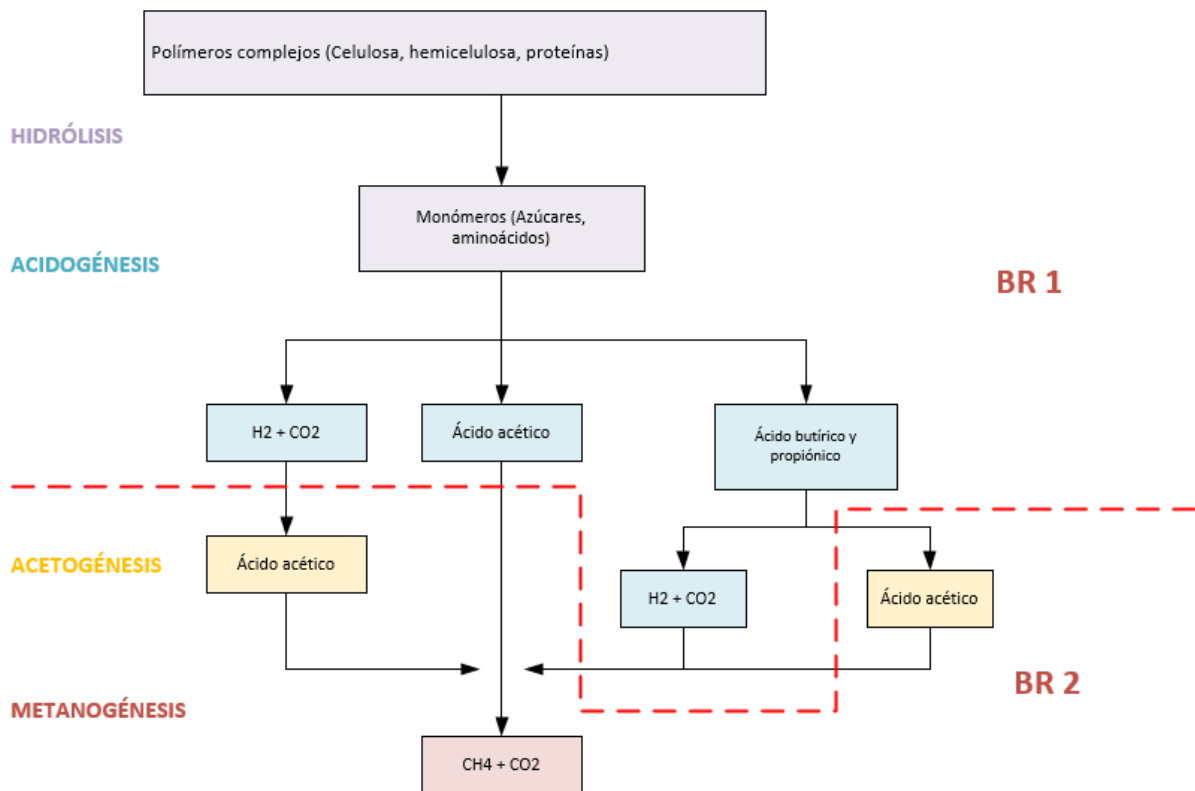
La digestión anaerobia se define como una fermentación microbiana en ausencia de oxígeno, que da lugar a una mezcla de gases (principalmente metano y dióxido de carbono), conocida como "biogás" y a una suspensión acuosa o "lodo" que contiene los microorganismos responsables de la degradación sobre la materia orgánica. La materia

prima que normalmente se utiliza para ser sometida a este tratamiento es cualquier biomasa residual que contenga un alto contenido en humedad, tal es el caso de los restos de comida, restos de hojas y hierbas al limpiar un jardín o un huerto, residuos ganaderos, lodos de plantas depuradoras de aguas residuales urbanas y aguas residuales domésticas e industriales [17].

El proceso puede desarrollarse en una o varias etapas. Sin embargo, cuando se realiza en una sola etapa, el hidrógeno es consumido por los microorganismos metanogénicos (encargados de producir el biogás), de manera que, en un esquema consistente de dos tapas, es posible la recuperación y aprovechamiento del hidrógeno generado en las dos primeras etapas de la digestión anaerobia, tal como se ilustra en la figura 3.

### Figura 8

*Proceso de digestión anaerobia en dos etapas*



**Nota.** Se presenta un diagrama de la metodología de la digestión anaerobia por cada una de las etapas

#### **2.1.4 Etapas de la digestión anaerobia**

La digestión anaerobia se integra por 4 etapas fundamentalmente, las cuales se identifican como hidrólisis, acidogénesis, acetogénesis y metanogénesis. A continuación se describe cada una de las etapas y su influencia dentro del proceso.

2.1.4.a Hidrólisis. Se refiere al grupo de reacciones que describen la degradación de la materia orgánica compleja, constituida por carbohidratos complejos, proteínas y lípidos, los cuales se hidrolizan a monómeros solubles que pueden atravesar la membrana celular de las enzimas. La hidrólisis es la primera etapa para la degradación de sustratos orgánicos complejos, obteniendo como productos: aminoácidos disueltos, azúcares (glucosa), ácidos grasos de cadena larga y materia orgánica inerte. La etapa de hidrólisis se divide en hidrólisis biológica, química y física.

La hidrólisis biológica ocurre cuando las bacterias fermentativas excretan enzimas tales como la lipasa, proteasa y sacarosa, y atacan al sustrato. La hidrólisis química se debe normalmente a la acción de ácidos o bases débiles, que pueden ser añadidas al proceso para aumentar su tasa de reacción. En cuanto a la hidrólisis física, se puede dar por la desintegración mecánica de la materia orgánica, ultrasonido o tratamiento térmico [16].

2.1.4.b Acidogénesis. Es la fermentación de los azúcares disueltos, aminoácidos y ácidos grasos de cadena larga a ácidos grasos volátiles de cadena corta (ácido butírico, propiónico, fórmico, isobutírico, acético) por las bacterias anaerobias facultativas, alcoholes y cetonas (metanol, etanol, glicerol, acetona) dióxido de carbono e hidrógeno. Este proceso es energéticamente favorable para los microorganismos. Estas conversiones pueden ser llevadas a cabo por diferentes rutas bioquímicas, como la fermentación y la oxidación.

Los ácidos, acético y propiónico son los principales intermediarios de esta etapa, con el acético en mayor proporción. Los productos de esta etapa dependen de las condiciones



del medio (temperatura, pH, potencial redox, concentración de materia orgánica y micronutrientes). [16]

2.1.4.c Acetogénesis. Los ácidos grasos volátiles (AGV) son oxidados por arqueas anaeróbicas a hidrógeno, ácido acético y dióxido de carbono para que puedan ser consumidos por las bacterias metanogénicas. Los organismos acetogénicos pueden ser inhibidos fácilmente por factores como pH, amoníaco, etc., haciendo ésta una etapa limitante y potencialmente inestable, pues la acumulación de AGV es un signo de que el equilibrio microbiano en el digestor ha fallado.

La concentración de hidrógeno disuelto es otro parámetro importante ligado también a la estabilidad, ya que determina el rendimiento energético de la reacción donde los ácidos grasos volátiles (AGV) son degradados a ácido acético e hidrógeno y no debe acumularse. Un rango aceptable de presión parcial de hidrógeno para garantizar que las reacciones procedan es 0.01 y 1.01 KPa [17].

2.1.4.d Metanogénesis. Para esta ruta metabólica se lleva a cabo por dos grupos de microorganismos: los metanógenos, acetotróficos y Hidrógenotróficos. Los acetotróficos producen metano y dióxido de carbono a partir del ácido acético principalmente; mientras que los Hidrógenotróficos producen metano a partir del hidrógeno y dióxido de carbono.

### **2.1.5 Microorganismos**

Se puede identificar dentro de este complejo proceso los siguientes subprocesos: hidrólisis, acidogénesis, acetogénesis y metanogénesis. En cada uno de estos subprocesos actúan diferentes colonias de bacterias, según la función catabólica que efectúan sobre el carbono se tienen cinco tipos [6]:

2.1.5.a Bacterias acidogénicas. estas catabolizan ácidos grasos y producen hidrógeno y ácidos volátiles. Son bacterias que presentan un crecimiento acelerado con un tiempo de duplicación de 30 minutos [6]. Algunos microorganismos conocidos son *Clostridium*, *Paenibacillus* y *Ruminococcus*. [22]

2.1.5.b Bacterias acetogénicas. estas catabolizan compuestos mono-carbonados e hidrolizan compuestos multi-carbonados produciendo ácido acético. Estas bacterias presentan un crecimiento lento con un tiempo de duplicación de 1,5 a 4 días [6]. Algunos microorganismos conocidos son bacterias acetogénicas reductoras de sulfato son capaces de degradar lactato y etanol, pero no son capaces de degradar ácidos grasos y compuestos aromáticos. [22]

2.1.5.c Bacterias metanogénicas. Estas catabolizan el ácido acético y compuestos monocarbonados para producir metano. Estas bacterias presentan un crecimiento lento con un tiempo de duplicación de 4 a 6 días [6].

2.1.5.d Bacterias Hidrógenotróficas. estas reducen el dióxido de carbono en metano utilizando el Hidrógeno [6]. Algunos microorganismos conocidos son *Methanobacterium*, *Methanospirillum hungatii*, y *Methanosarcina*. [22]

### **2.1.6 Ventajas de la digestión anaerobia**

Una de las ventajas que brinda la digestión anaerobia, es que la mayoría del material orgánico se convierte en biogás, que puede ser combustionado con el fin de obtener energía o vapor. La energía se puede utilizar en la planta de producción de biogás o se puede proveer a la red de la energía.

El consumo de energía es muy bajo con el tratamiento anaerobio. Por ejemplo, no tiene que ser provisto oxígeno y no es necesario un mezclado intenso. Por otro lado, la producción de lodo en régimen anaerobio en el tratamiento anaerobio es muy baja (ya estabilizados y espesados), porque la mayoría del material orgánico se convierte en biogás, no en lodo. Además, el lodo anaerobio se estabiliza y se puede desecar fácilmente por gravedad. Se puede utilizar para la arrancada de nuevos reactores anaerobios, o se puede utilizar como biofertilizante en la tierra. Los gastos de transportación del lodo son por consiguiente mínimos.

Los costos de inversión son bajos, porque se aplican altas cargas orgánicas al reactor y los tiempos de la retención son cortos. Además, el diseño y la construcción de un reactor anaerobio son simples, lo que reduce aún más los costos.

## **2.2 Biogás**

El biogás se define como un combustible que se genera a raíz de la biodegradación de la materia orgánica mediante la acción de microorganismos y otros factores [2]. Está constituido principalmente por metano y dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ), junto con trazas de gases como el hidrógeno ( $\text{H}_2$ ), nitrógeno ( $\text{N}_2$ ), oxígeno ( $\text{O}_2$ ), sulfuro de hidrógeno ( $\text{H}_2\text{S}$ ) y otros componentes en menor proporción [2].

### **2.2.1 Potencial energético del Biogás**

El metano es un componente energético con un alto valor calorífico ( $\sim 9,4 \text{ MJ} / \text{m}^3$ ), el cual puede ser usado en diferentes propósitos como la generación de calor para distintas aplicaciones y la producción de electricidad [15]. Si el biogás es reformado y convertido en metano, es posible emplearlo como combustible para los vehículos.

De acuerdo con un estudio sobre el potencial energético del biogás por el grupo Tatoma [7], se estipula que con aproximadamente un metro cúbico de biogás se puede: Generar 6 horas de luz, equivalente a una bombilla de 60 watts, poner a funcionar un refrigerador de  $1 \text{ m}^3$  de capacidad durante 1 hora, entre otros usos energéticos.

## **2.3 Hidrógeno industrial**

El hidrógeno es el elemento más ligero que existe. Se presenta de forma estable en moléculas biatómicas,  $\text{H}_2$ , y en condiciones atmosféricas es un gas incoloro, inodoro y no es tóxico [8].

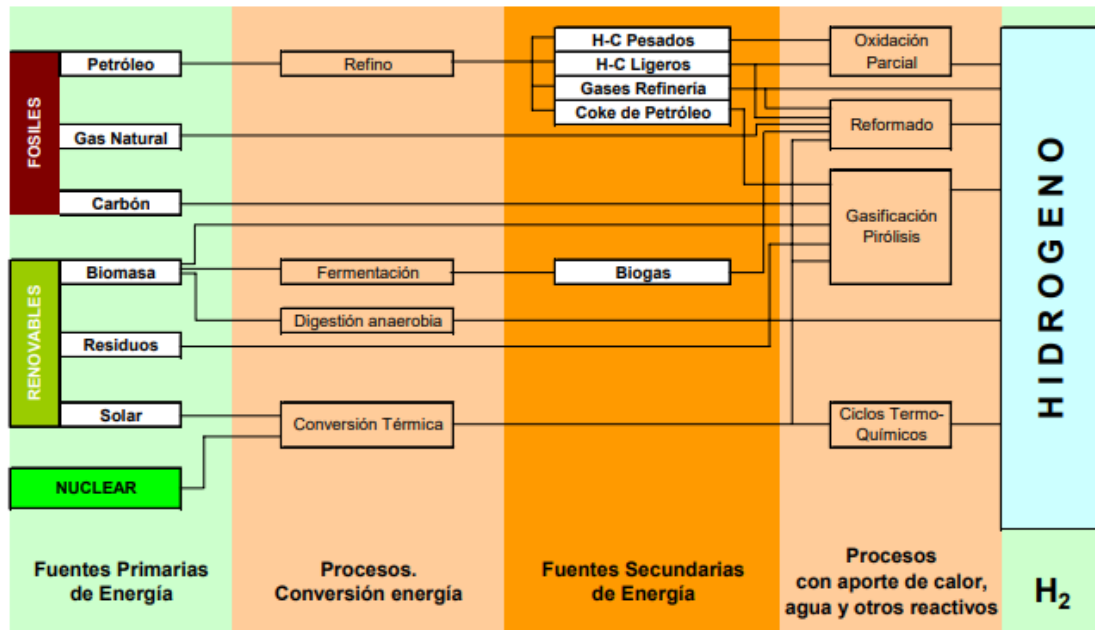
### **2.3.1 Producción de hidrógeno industrial**

En la actualidad prácticamente el 96% del hidrógeno mundial se produce a partir de combustibles fósiles, principalmente por reformado de gas natural con vapor de agua, y se consume como un componente que forma parte de multitud de procesos convencionales, especialmente (en torno a un 72%) en la industria química y petroquímica (refino del petróleo, amoníaco, metanol, etc.). El resto se utiliza en metalurgia, en electrónica y en la propulsión de vehículos espaciales **(Figura 4)**.

Tan solo un 4% del total se produce por electrólisis del agua que es el hidrógeno destinado a las aplicaciones que requieren una gran pureza del gas. Por lo tanto, las tecnologías de producción de hidrógeno a partir de combustibles fósiles, especialmente a partir de gas natural, son tecnologías demostradas y actualmente en aplicación. Las principales desventajas que presentan son que en el proceso de producción de hidrógeno se emite también  $CO_2$ , y que se están utilizando como materias primas recursos agotables, de los que se dispone de unas reservas limitadas y concentradas en pocos lugares del globo terráqueo[8].

**Figura 9**

*Producción de hidrógeno*



**Nota.** Las figuras muestran las posibles rutas para la producción de hidrógeno industrial. Tomado de: Satyawali, Y., Balakrishnan, M. Wastewater treatment in molasses based alcohol distilleries for cod and color removal: a review. Journal of Environmental Management 86 (3): 481–497, 2008.

### **3 MODELAMIENTO MATEMÁTICO**

En el siguiente apartado se describirá detalladamente la metodología empleada para dar cumplimiento al objetivo 1 y 2 del proyecto, los cuales consisten en la identificación del modelo termodinámico y la determinación de la cinética de las reacciones y de los reactores respectivamente.

#### **3.1 Parámetros e inhibiciones**

##### **3.1.1 *Temperatura***

La variación de la temperatura afecta significativamente la digestión anaerobia y la cantidad de biogás producido. Para mantener el proceso estable, se recomienda que la temperatura de la materia prima en el interior del digestor se debe controlar ya que está no solo incide en el aspecto cinético (velocidad de consumo del sustrato, velocidad de crecimiento de biomasa) sino también en el aspecto termodinámico (conversión de sustrato a producto referente a las condiciones de equilibrio que se pueden lograr para una etapa determinada de la digestión anaerobia). Teniendo en consideración lo anterior, se puede afirmar que el rango óptimo de temperatura para la digestión anaerobia está entre 30 a 40 °C, de esta manera favorece el crecimiento de las bacterias metanogénicas y, por lo tanto, la degradación de la materia orgánica y la producción de biogás. [10]

##### **3.1.2 *pH***

Un elevado índice de acidez no permite la actividad de las bacterias al interior del biodigestor, detiene la acción de las enzimas y afecta considerablemente la producción de ácidos orgánicos, ya que este es un factor limitante al momento de la producción de biogás. Los resultados encontrados dentro de la investigación permiten concluir que el pH óptimo para el correcto desempeño del sistema se encontró en un rango entre 6.8 a 7.2. [11]

### **3.1.3 Amonio ( $NH_4^+$ ) y amoníaco ( $NH_3$ )**

Las concentraciones de estos iones o compuesto de amonio son inevitables, ya que se presentan en las ecuaciones como subproductos indeseados, y además normalmente el agua, y la biomasa traen trazas de sulfatos. Estos compuestos afectan directamente el pH del sistema y puede llegar a ser tóxico para los microorganismos. Los parámetros como el pH y la temperatura son determinantes a la hora de cuantificar la cantidad de amoníaco liberado en el sistema, y la tasa de ionización de amoníaco afecta el proceso de la metanogénesis. Por otro lado, bajas concentraciones de amoníaco son beneficioso y necesario para las bacterias anaeróbicas debido a que utilizan nitrógeno como nutriente [18]. El uso de inóculos presenta muchas ventajas que favorecen la estabilidad del digester, sin embargo, se debe verificar que la concentración de sólidos presentes no afecte la mezcla y homogeneidad en el sistema, y por lo tanto no sea un obstáculo al evaluar el desempeño de este. [8]

### **3.1.4 Agitación**

Si existe una buena agitación se asegura una adecuada distribución uniforme por todo el reactor de los nutrientes, se asegura que haya contacto entre la biomasa y los microorganismos, evita zonas de estancamiento o sedimentación.

### **3.1.5 Nutrientes (relación C/N)**

Una relación C/N demasiado baja conduce a un aumento de la producción de amoníaco que inhibe el proceso, y una relación C/N demasiado alta significa una falta de nitrógeno que tiene consecuencias negativas para la formación de proteínas y, por tanto, para el metabolismo de los microorganismos, por lo que es recomendable tener un punto equidistante entre los dos límites. [14]

### **3.1.6 Presión**

Afecta directamente la solubilidad de algunos compuestos según [14] un aumento de presión reduce la inhibición del amoníaco, y una disminución la inhibición del sulfuro de hidrógeno libre. El valor de presión óptimo se establece según la inhibición predominante.

### **3.1.7 Luz**

Según [14] la luz produce puede afectar directamente el proceso de la metanización, por lo que el proceso debe estar en completa oscuridad, con el fin de fomentar la fermentación oscura.

### **3.1.8 Oxígeno**

Teniendo en cuenta que es un proceso anaerobio, las bacterias solamente tienen la posibilidad de sobrevivir en un entorno con ausencia de oxígeno, sin embargo, hay un límite de inhibición de  $0.1 \frac{mg}{L}$  de  $O_2$  [14].

### **3.1.9 Compuestos de azufre**

Compuestos como el sulfato, Sulfuro, Sulfuro de hidrógeno en el gas, Sulfuro de hidrógeno no disociado en el líquido y formas disociadas  $HS^-$ ,  $S^-$  [14]. Como se podrá observar en las reacciones es inevitable la producción de estos compuestos especialmente del ácido sulfhídrico, sin embargo, si no se controla su producción puede llegar a ser inhibidor del proceso, ya que afectaría directamente el pH del sistema, además tienen una facilidad por sobrepasar la población metanogénica, además este



compuesto en especial es tóxico para los metanógenos [18]. Si se tienen concentraciones muy altas se recomienda tratar con NaOH, o sales de hierro.

### **3.1.10 Ácidos orgánicos (ácidos grasos y aminoácidos)**

Los ácidos grasos son los principales productos durante la etapa acidogénica y acetogénica sin embargo a concentraciones muy altas son inhibitorios del proceso porque afectan directamente el pH, los ácidos que se deben controlar más son el ácido acético, isobutírico, y propiónico.

### **3.1.11 Nitrato ( $NO_3^-$ )**

En la primera etapa el ion nitrato se desnitrifica, por lo que se debe cuidar su concentración desde el primer momento, si su concentración es muy alta la calidad del gas disminuye debido al mayor contenido de nitrógeno, y se consume más carbono no estando disponible para la metanización. Se habla de un alto contenido de nitrato  $NO_3N^- > 50$  mg, antes de esta composición no produce la inhibición. [14]

### **3.1.12 Porcentaje de agua**

La cantidad de agua en el proceso es crítica debido a varios factores, en la primera etapa los compuestos no disueltos se rompen en monómeros (fragmentos solubles en agua) y este proceso es llevado a cabo por bacterias anaerobias facultativas y obligatorias que utilizan el oxígeno disuelto en el agua [30]. Por otro lado, una de las principales inhibiciones del proceso es la producción de amoníaco debido a su alteración en el pH, la mayor parte del amoníaco producido durante la digestión anaerobia permanece en el agua en forma de ion amonio ( $NH_4^+$ ) debido a su alta solubilidad. El amoníaco en fase gaseosa ronda el 1 % de concentración.

### **3.1.13 Materia seca**

La materia seca es la parte que resta de un material tras extraer toda el agua posible a través de un calentamiento hecho en condiciones de laboratorio, esta variable se debe controlar en el proceso porque si la materia seca en el sustrato hace que pase demasiada agua, el proceso se vuelve menos económico. De lo contrario, si el contenido de materia seca es tan alto (superior al 30 %) el proceso funciona, pero tampoco funciona económicamente porque un contenido de agua demasiado bajo retarda el crecimiento celular, la transferencia de material se convierte en un factor limitante y la biomasa no puede bombearse bien o mezclado. Como conclusión se debe lograr una materia seca entre 12 % y 30 % [30].

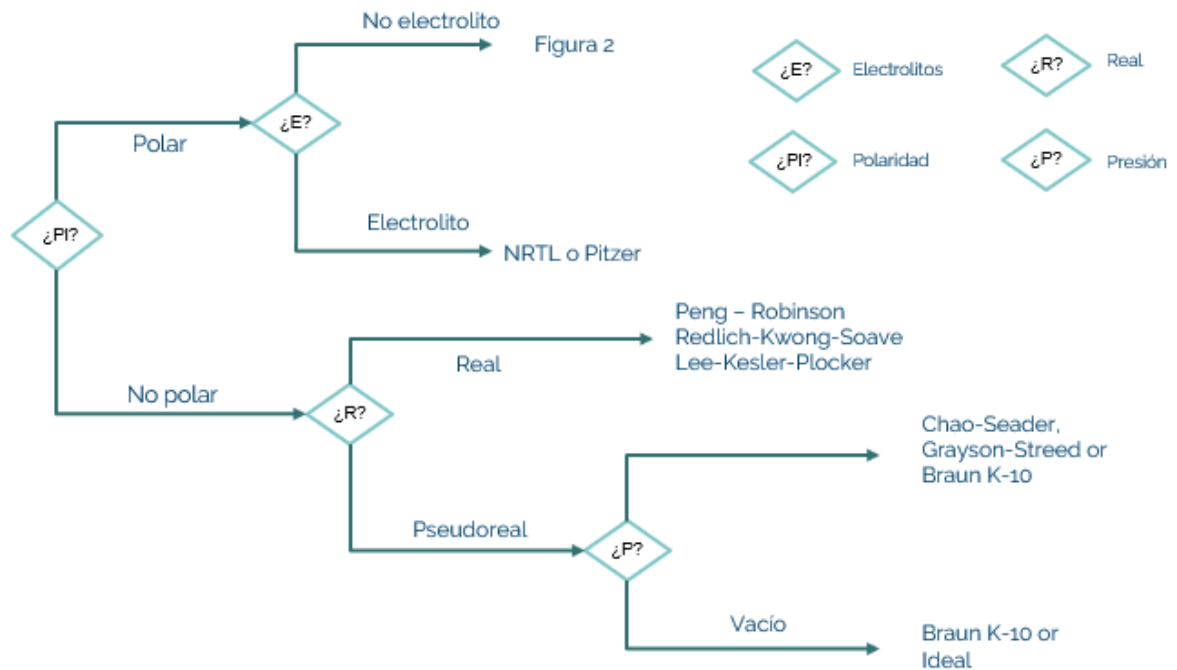
## **3.2 Termodinámica**

Para dar solución al primer objetivo del proyecto, el cuál menciona la selección del modelo termodinámico predictivo para el proceso de la digestión anaerobia, se parte de un árbol de decisión extraído del artículo [9].

### **3.2.1 Modelo termodinámico predictivo para la fase líquida de la mezcla**

**Figura 10**

*Los primeros pasos para seleccionar métodos de propiedades físicas*



**Nota.** Se presenta la ruta que se utiliza para escoger el modelo termodinámico.

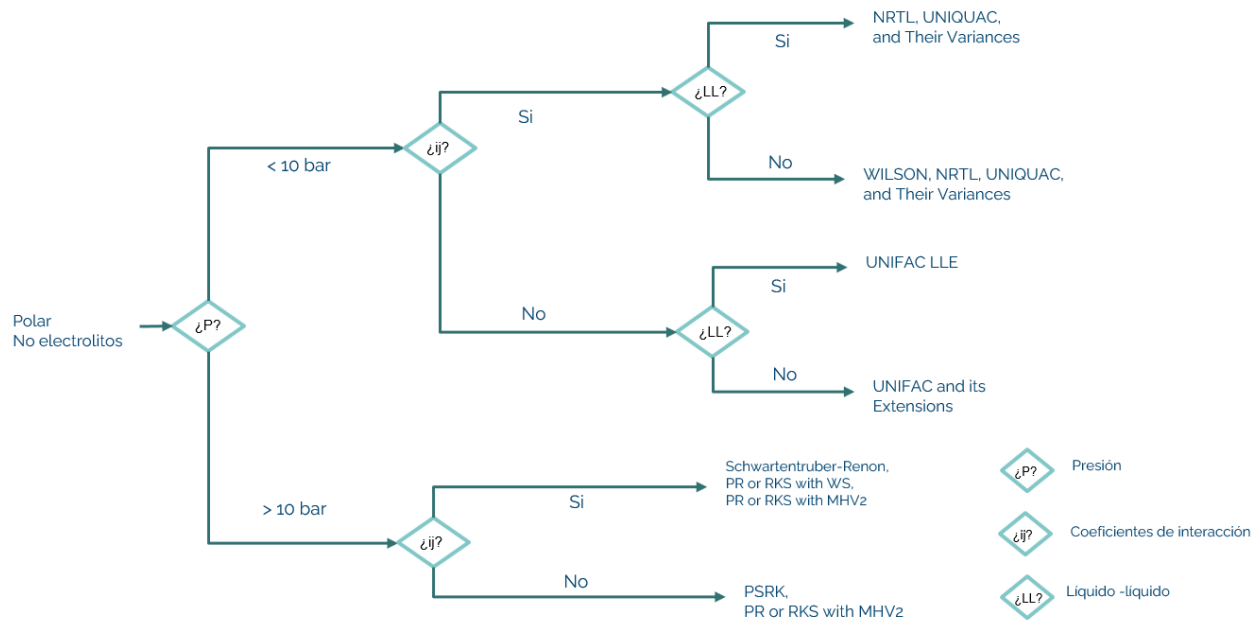
De acuerdo con el diagrama expresado en la **figura 5**, se establece la ruta que tenga la mayor adaptación a las sustancias involucradas en el proceso, para ello es preciso tener conocimiento de su carácter polar, la presencia de electrolitos, la presión y la disponibilidad de los parámetros de interacción binaria para las posibles mezclas.

Para realizar lo previamente mencionado, se tienen en consideración los componentes contenidos en la **tabla 2** junto con las características propias de cada uno de los compuestos. De acuerdo con esto, se conoce que el único con carácter polar es el agua, sin embargo, cabe destacar que, si una sola de las sustancias dentro de una mezcla es polar, esto influencia fuertemente en la decisión con respecto al modelo termodinámico. De manera que se caracteriza la mezcla como polar, adicionalmente los modelos que describen una sustancia de carácter polar también tienen la posibilidad de describir las sustancias que son apolares.

Con respecto a electrolitos, ninguno de los componentes que integran contiene ni es electrolito, por ende, se escoge la ruta correspondiente a la negativa de este ítem. De acuerdo con eso, nos remitimos a la **figura 6**.

**Figura 11**

*Procedimiento para componentes polares y no electrolíticos*



**Nota.** Se presenta la ruta que se utiliza para escoger el modelo termodinámico partiendo de una mezcla polar sin electrolitos. Tomado de: Wooley, R.J., Putsche, V. Development of an Aspen plus physical property database for biofuels components. National renewable energy laboratory golden, CO, USA, 1996

Posterior a la elección de la presencia o ausencia de electrolitos, continua la especificación de la presión, la cual establece si la mezcla está por encima o por debajo de 10 bar. Para ello es importante destacar que la biomasa ingresa a condiciones atmosféricas, es decir, la presión es inferior a la de referencia del árbol de decisión. Adicionalmente, a lo largo de todo el proceso, no se manejan presiones superiores a 1 bar, por ende, nos dirigimos hacia la parte superior del diagrama de decisión.

Una vez especificada la presión, se procede con los parámetros de interacción binaria entre los componentes de la mezcla, es decir, si se tiene disponibilidad a la información con respecto a estos parámetros. En consonancia con lo anterior, se dispone a la búsqueda bibliográfica de artículos experimentales para la determinación de parámetros de interacción entre posibles mezclas durante el proceso. Tras la indagación correspondiente, fue posible encontrar la información requerida, de manera que se afirma la disponibilidad de los parámetros de interacción binaria.

Finalmente, para culminar con la elección del modelo que permita la completa caracterización de la fase líquida, se debe establecer que equilibrios están presentes en la mezcla durante el proceso. Para ello es importante destacar que dentro de los reactores hay presencia de componentes gaseosos, debido a la degradación por acción de las comunidades bacterianas, de manera que no solamente se establecerá un equilibrio líquido-líquido (LL), sino que también se generará equilibrio líquido-vapor (LV), por ende, se selecciona la negativa del ítem LL en el diagrama de decisión.

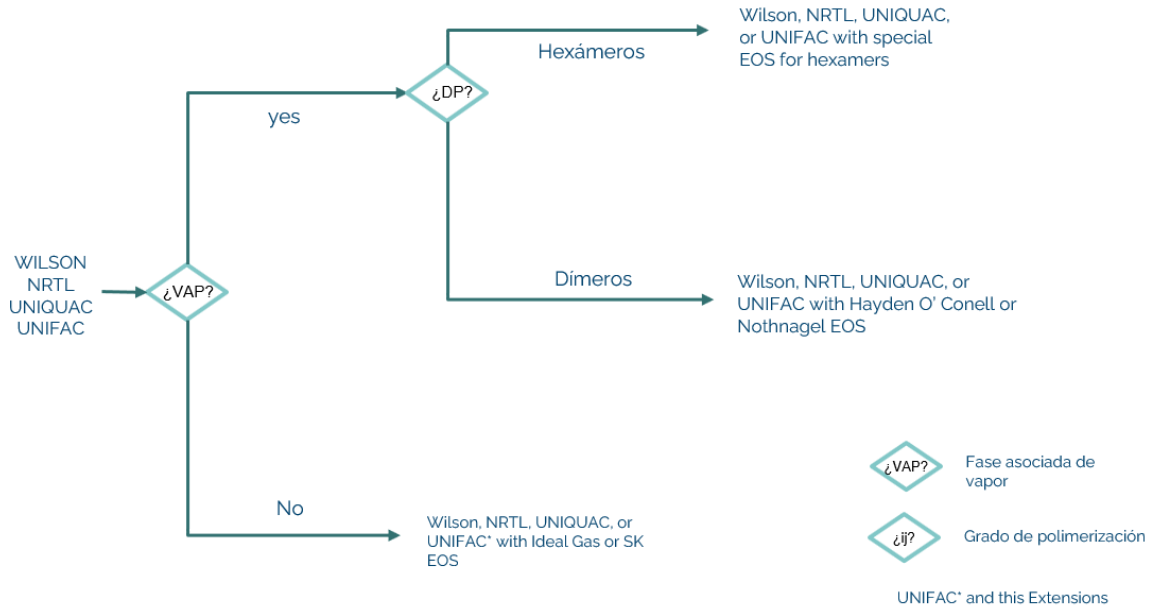
Ya caracterizada completamente los componentes individuales y la mezcla, se cuenta con la información requerida para determinar la elección del modelo. Tal y como se evidencia en la **figura 6**, los modelos termodinámicos sugeridos por el árbol de decisión de acuerdo con los criterios previamente detallados para la fase líquida, son: Wilson, NRTL, UNIQUAC y sus variantes.

### ***3.2.2 Modelo termodinámico predictivo para la fase vapor***

Para la elección del modelo termodinámico correspondiente a la fase de vapor, es preciso remitirnos a la **figura 7** en la cual se especifican los criterios a tener en consideración para seleccionar el modelo.

**Figura 12**

*Opciones para cálculos de fase de vapor con modelos de coeficiente de actividad*



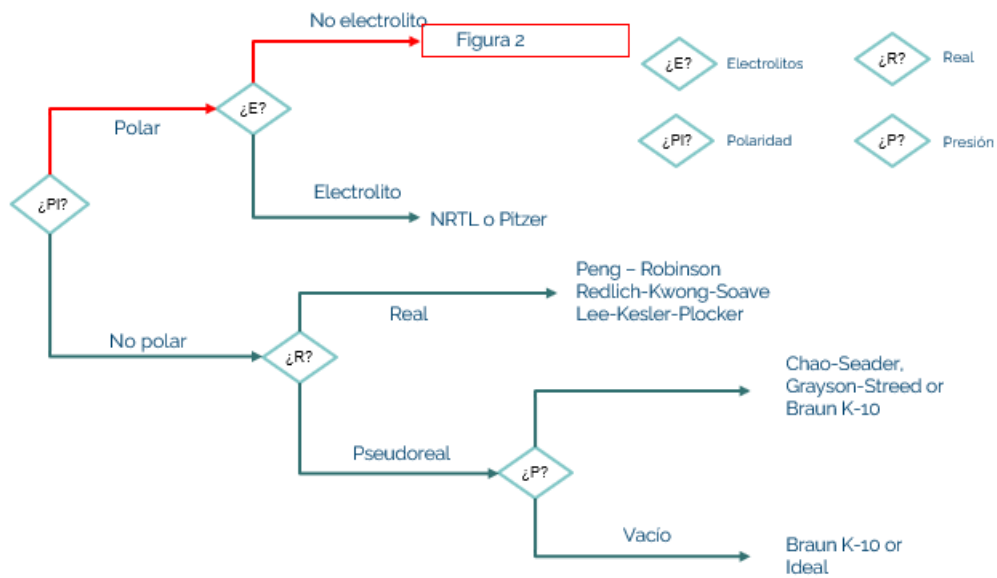
**Nota.** Se presenta la ruta que se utiliza para escoger el modelo termodinámico que caracteriza la fase vapor dentro de la mezcla. Tomado de: Wooley, R.J., Putsche, V. Development of an Aspen plus physical property database for biofuels components. National renewable energy laboratory golden, CO, USA, 1996

La figura corresponde a la continuación de las figuras y, la cual inicia con el indicador de VAP, que corresponde a la ausencia o presencia de fase vapor para los modelos Wilson, NRTL, UNIQUAC y UNIFAC. A continuación, luego de tomar la ruta correspondiente a la afirmativa del ítem VAP, es menester especificar el grado de polimerización, es decir, si se producen hexámeros o dímeros. Teniendo en consideración que durante el proceso intervienen ácidos como el ácido butírico, ácido acético y ácido propiónico, se establece que estos forman dímeros, por ente se especifica el ítem DP.

A continuación, se ilustra la ruta descrita para la elección del modelo termodinámico tanto para la fase líquida, como para la fase vapor

## Figura 13

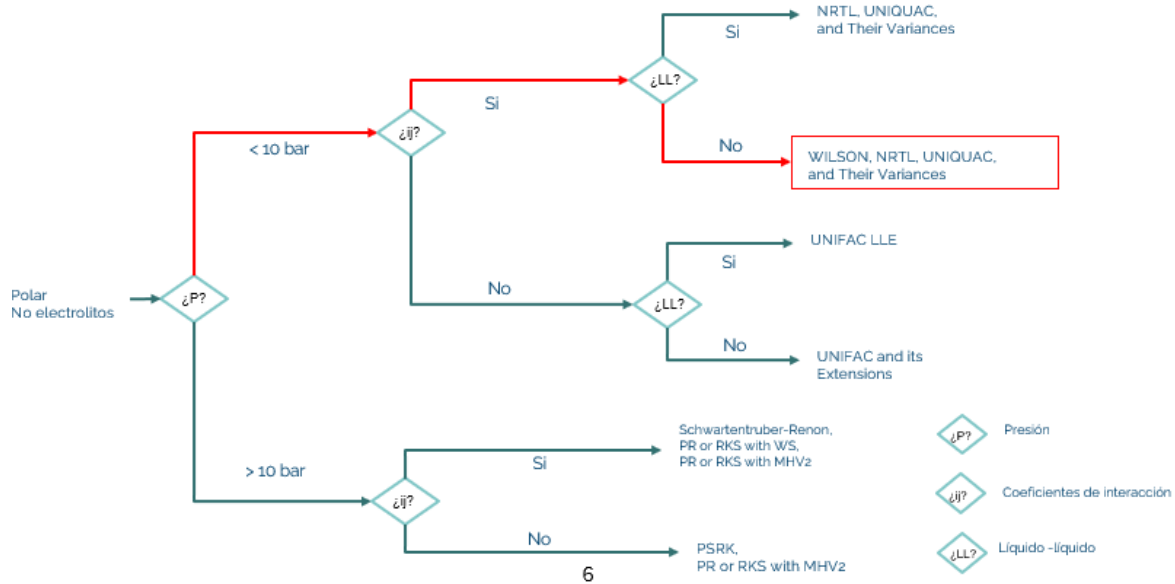
Ruta de selección de la figura 5



**Nota.** Se presenta la ruta escogida para el primer fragmento del árbol de decisión, la cual puede apreciarse en color rojo. Tomado de: Wooley, R.J., Putsche, V. Development of an Aspen plus physical property database for biofuels components. National renewable energy laboratory golden, CO, USA, 1996

## Figura 14

Ruta de selección de la figura 6

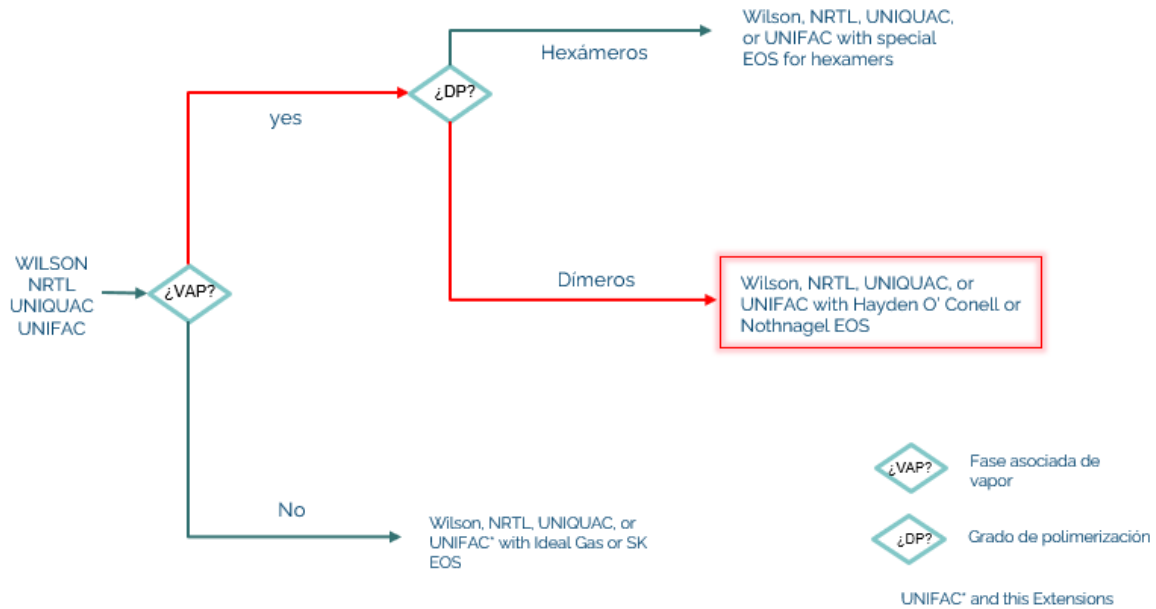


**Nota.** Se presenta la ruta escogida para el primer fragmento del árbol de decisión, la cual puede apreciarse en color rojo para una mezcla polar no electrolítica. Tomado de: Wooley, R., Ruth, M., Glassner D., Sheehan, J. Process Design and Costing of Bioethanol Technology: A Tool for Determining the Status and Direction of Research and Development. Biotechnol. Prog. 15: 794-803, 1999.



**Figura 15**

*Ruta de selección para modelo de la fase de vapor*



**Nota.** Se presenta la ruta escogida para caracterizar la fase de vapor. Tomado de: Wooley, R., Ruth, M., Glassner D., Sheehan, J. Process Design and Costing of Bioethanol Technology: A Tool for Determining the Status and Direction of Research and Development. Biotechnol. Prog. 15: 794-803, 1999.

n concordancia con el árbol de decisión, se estipula que los modelos más adecuados para caracterizar la termodinámica del proceso son: Wilson, NRTL, UNIQUAC o UNIFAC para la fase líquida, y para la fase vapor se recomienda la ecuación de Hayden O'Connell o la Ecuación de Estado de Nothnagel. Se descarta el modelo de Nothnagel ya que es una ecuación de estado de tipo corrección de la idealidad, mientras que el modelo de Hayden O'Connell (HOC por su abreviación) es del tipo Virial, es decir calcula el segundo coeficiente de la ecuación del Virial y tiene en cuenta las asociaciones moleculares en su desarrollo lo que resulta mejor para modelar el comportamiento de los ácidos carboxílicos en el vapor

### **3.2.3 Modelo NRTL – HOC**

El modelo NRTL elimina las limitaciones de Wilson para predecir el equilibrio líquido-líquido, aunque tiene tendencia a establecer falsas separaciones de fases. Es capaz de representar el comportamiento de los equilibrios LV, LL y LLV. En general es más preciso que Wilson y superior a otros modelos en sistemas de mezcla de compuestos orgánicos y agua. Es consistente termodinámicamente y puede aplicarse a sistemas ternarios y de orden superior usando parámetros obtenidos por regresión de datos de equilibrio binario.

### **3.2.4 Validación del modelo termodinámico**

Para la validación del modelo termodinámico previsto con las **Figura 5 ,6 y 7**, se procede a realizar una comparación de equilibrio líquido-vapor (ELV) entre datos bibliográficos (experimentales) y teóricos tomados directamente del simulador Aspen Plus, con el fin de determinar si el modelo NRTL presenta una buena exactitud al momento de predecir el comportamiento tanto para la fase líquida como para la fase vapor.

Las posibles mezclas en el proceso se extraen del simulador Aspen Plus, esto por medio de los parámetros de interacción binaria, el cual brinda información con respecto a las posibles mezclas que se pueden dar durante la digestión anaerobia posteriormente se realiza una búsqueda sobre pruebas realizadas para los pares de componentes extraídos de Aspen.

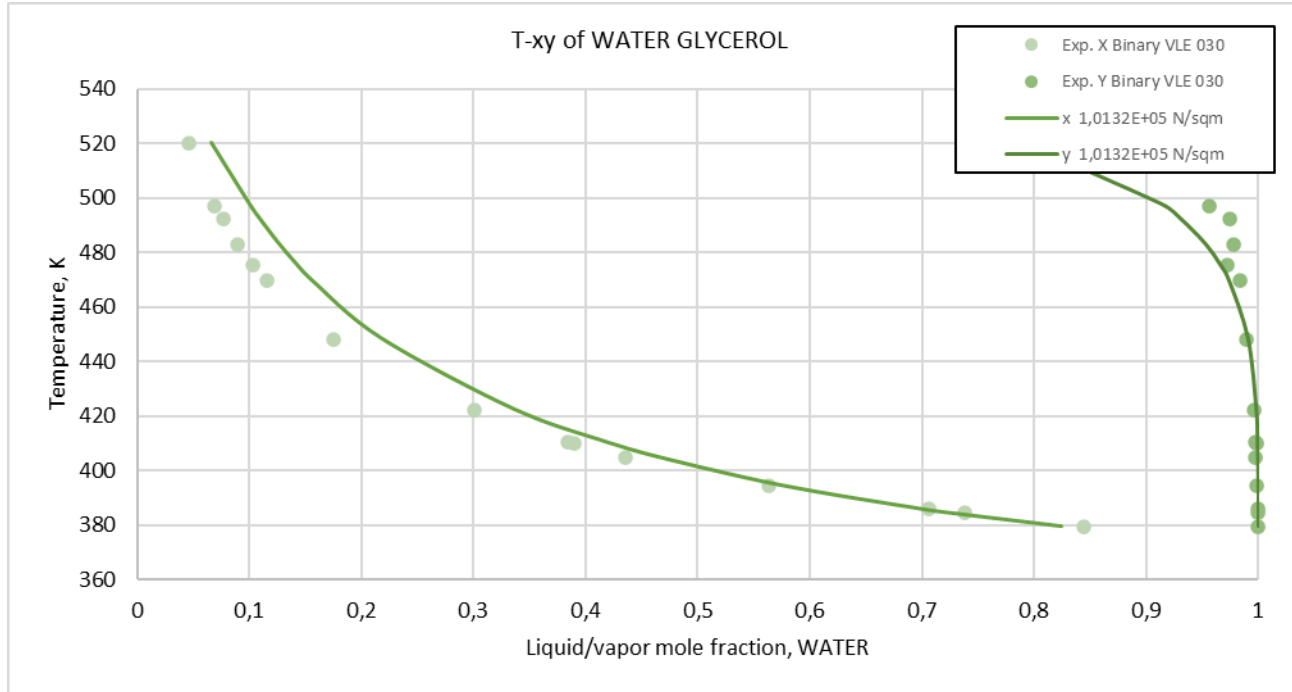
En primer lugar, se establecen las condiciones a las cuales se va a evaluar el equilibrio (Temperatura o presión), a partir de ello, una vez ingresados los componentes en el simulador Aspen Plus, se grafica la envolvente entre las posibles mezclas. Con el fin de visualizar de manera más práctica la comparación entre los datos experimentales y teóricos, se calcula el porcentaje de error para cada una de las temperaturas a las cuales fueron evaluados, a partir de la siguiente expresión:

$$\% \text{ error} = \frac{\text{Valor teórico} - \text{Valor experimental}}{\text{Valor teórico}} * 100 \quad [\text{Ec. 1}]$$

3.2.4.a ELV agua – glicerol. En primer lugar, se evalúa la posible mezcla de agua con glicerol. Cabe destacar que la glicerina es totalmente miscible en agua y no presenta azeotropía. Las condiciones a las cuales se evaluó el equilibrio es en condiciones isobáricas, a una presión de  $101320 \frac{N}{m^2}$  (1,0132 bar), bajo un rango de temperaturas entre 379 – 464 K aproximadamente. A continuación, se expresa la validación por medio de la gráfica de la línea de equilibrio tanto de forma teórica como experimental.

**Figura 16**

*Diagrama T-xy Agua / Glicerol. Fuente: Chen, D. H. T.; Thompson, A. R. J. Chem. Eng. Data, 1970, 15, 471 Equilibrios isobáricos vapor- líquido para los sistemas Glicerol-agua y glicerol-agua saturada con cloruro de sodio.*



**Nota.** Se aprecia la representación gráfica del comportamiento de la mezcla en estado de equilibrio, tanto para la fase líquida como para la fase vapor, datos experimentales tomados de Aspen Plus.

En la **gráfica 1** es posible apreciar el comparativo entre los datos teóricos extraídos directamente del simulador Aspen Plus (Marcadores) en contraste con los datos experimentales, extraídos de artículos de la misma herramienta de simulación (Línea continua), tanto para la fase líquida como para la fase de vapor.

Adicionalmente se calcula el porcentaje de error con el fin de corroborar la adecuación del modelo al comportamiento de las sustancias con la ecuación [1].

**Tabla 3**

*Cálculo de error para el ELV – Agua/Glicerol*

TEORICO			EXPERIMENTAL			%Error	
TOTAL TEMP (K)	LIQUID1 MOLEFRAC WATER	VAPOR MOLEFRAC WATER	Temperature (K)	Liquid mole fraction WATER	Vapor mole fraction WATER	LIQUID1 MOLEFRAC WATER	VAPOR MOLEFRAC WATER
520,244	0,0657142	0,790637	520,11	0,0467	0,9473	28,9347	19,8148
497,615	0,1	0,914226	497,11	0,069	0,9563	31,0000	4,6021
492,595	0,108571	0,930017	492,31	0,0767	0,9743	29,3550	4,7615
483,383	0,125714	0,95213	483,11	0,0901	0,9783	28,3294	2,7486
475,853	0,141429	0,965333	475,61	0,1031	0,9724	27,1012	0,7321
469,672	0,155714	0,973662	469,610035	0,1159	0,9839	25,5687	1,0515
448,552	0,217143	0,990481	448,311165	0,1756	0,9899	19,1316	0,0587
422,495	0,335714	0,997849	422,41451	0,3004	0,9964	10,5191	0,1452
410,346	0,418571	0,999064	410,31693	0,3847	0,9976	8,0921	0,1465
409,984	0,421429	0,999088	409,91701	0,3895	0,9988	7,5764	0,0288
404,933	0,464286	0,999382	404,91801	0,4358	0,9976	6,1354	0,1783
394,63	0,572857	0,999752	394,62007	0,5633	0,9984	1,6683	0,1352
385,953	0,697143	0,999908	385,92181	0,7068	0,9993	1,3852	0,0608
384,468	0,722857	0,999925	384,42211	0,7386	0,9994	2,1779	0,0525
379,436	0,824286	0,999969	379,42311	0,8442	0,9996	2,4159	0,0369

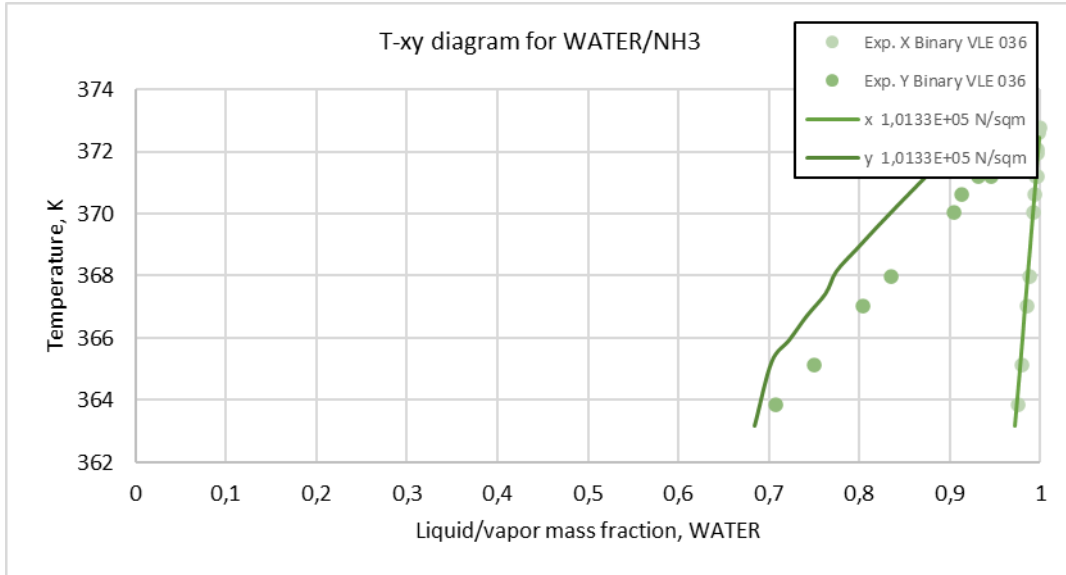
**Nota.** Se muestra de manera cuantitativa la aproximación entre los datos experimentales y teóricos para las curvas de equilibrio, a través del porcentaje de error.

A partir de la **gráfica 1** y la **tabla 3** Se puede concluir que existe una mayor dispersión entre los datos correspondientes a la fase líquida de agua, con un porcentaje de error máximo del 92% aproximadamente y un mínimo del 3.1%. Sin embargo, para la fase vapor presenta un acercamiento bastante bueno, ya que el porcentaje de error no supera el 7% de error, de acuerdo con esto se concluye que el modelo NRTL – HOC presenta un buen acercamiento entre los comportamientos graficados, de manera que es aplicable al sistema binario Agua-Glicerol, prediciendo con mayor exactitud el comportamiento de la fase vapor.

3.2.4.a ELV agua – amoníaco (NH<sub>3</sub>). A continuación, se realizó el mismo procedimiento previo para la mezcla de agua con glicerol, para la mezcla de agua y amoníaco (NH<sub>3</sub>). Las condiciones a las cuales fue evaluado el comportamiento de la mezcla en también en régimen isobárico, con un valor para la presión de  $101325 \frac{N}{m^2}$  (1,01325 bar) para un rango de temperatura entre 340 – 444 K aproximadamente.

**Figura 17**

Diagrama T-xy- Agua/Amoniaco. Fuente: Clifford, I. L.; Hunter, E. J. Phys. Chem., 1933, 37, 101 El sistema de amoníaco- agua a temperaturas de hasta 150 grados y a presiones de hasta 20 atmósferas



**Nota.** Se aprecia la representación gráfica del comportamiento de la mezcla en estado de equilibrio, tanto para la fase líquida como para la fase vapor del agua y el amoníaco. Datos experimentales tomados de Aspen Plus.

Según la **figura 17** es posible apreciar un comportamiento similar de las fases para el paquete de datos teórico y experimental, sin embargo, también es visible una aparente dispersión. Lo anterior se confirma a partir del porcentaje de error para el ELV de la mezcla binaria en cuestión.

**Tabla 4**

*Datos experimentales y teóricos para las curvas de equilibrio entre la mezcla agua/amoniaco*

TEORICO			EXPERIMENTAL			% Error	
TOTAL TEMP	LIQUID1 MOLEFRAC WATER	VAPOR MOLEFRAC WATER	Temperature (K)	Liquid mole fraction WATER	Vapor mole fraction WATER	LIQUID1 MOLEFRAC WATER	VAPOR MOLEFRAC WATER
363,193	0,972	0,683451	363,856224	0,97525	0,7075	0,3344	3,5188
365,253	0,978	0,702342	365,12597	0,9794	0,7494	0,1431	6,7002
365,951	0,98	0,721762	367,02559	0,98473	0,8033	0,4827	11,2971
366,744	0,982	0,741716	367,965402	0,98733	0,8344	0,5428	12,4959
367,447	0,984	0,76221	370,02499	0,99297	0,904	0,9116	18,6025
368,155	0,986	0,774032	370,634868	0,9933	0,9128	0,7404	17,9279
368,866	0,988	0,796209	371,204754	0,9949	0,9315	0,6984	16,9919
369,581	0,99	0,819101	371,204754	0,99611	0,9453	0,6172	15,4070
370,298	0,992	0,842725	371,92461	0,99674	0,9564	0,4778	13,4890
371,018	0,994	0,867097	372,064582	0,99708	0,9605	0,3099	10,7719
371,742	0,996	0,892229	372,584478	0,9985	0,9795	0,2510	9,7812
372,465	0,998	0,918124	372,77444	0,99897	0,9865	0,0972	7,4474

**Nota.** Se muestra de manera cuantitativa la aproximación entre los datos experimentales y teóricos para las curvas de equilibrio entre la mezcla agua/amoniaco, a través del porcentaje de error.

Con base en la **tabla 4**, es posible distinguir porcentajes de error por encima del 60% para el equilibrio de la fase vapor, con un máximo del 74% aproximadamente y un mínimo del 0% seguido del 15%. Esto confirma lo descrito a partir de la **gráfica 2**, es decir, se presenta una dispersión importante de los datos experimentales con respecto a los obtenidos de manera teórica. En contraste se aprecia que, para el equilibrio correspondiente a la fase líquida, la aproximación es mayor, con un máximo de error del 22% y un mínimo del 0% seguido del 1%.

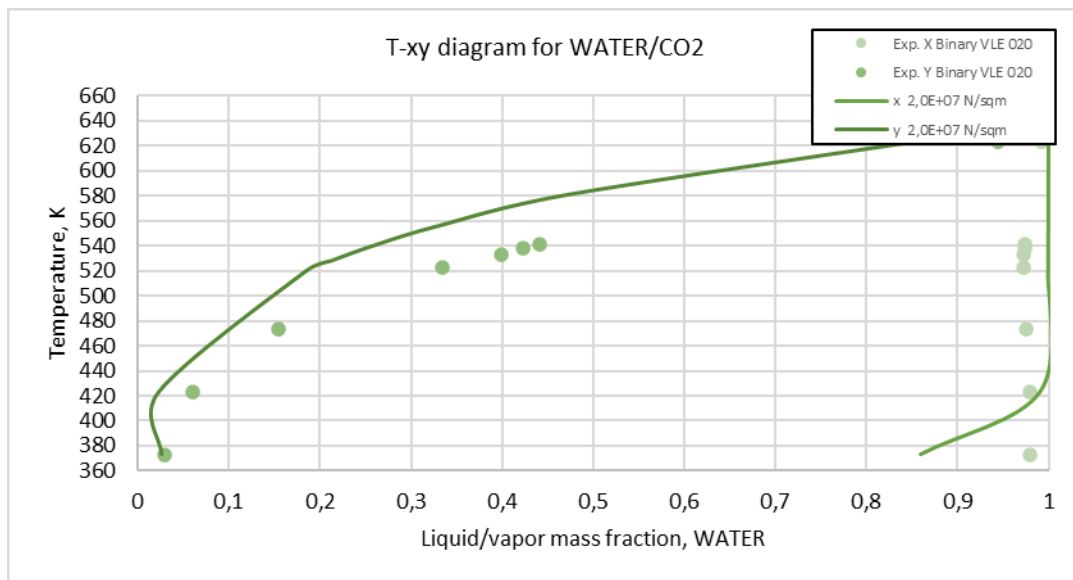
De lo anterior se puede concluir que el modelo presenta un buen acercamiento entre los comportamientos graficados, principalmente para la fase líquida, ya que para la fase vapor la dispersión mayor. Esto se puede originar a raíz de las diferencias entre los rangos de temperatura para los datos experimentales y los teóricos, ya que a pesar de se ajustaron en la mayor medida posible, aún es notoria la inexactitud entre estos valores.

3.2.4.b ELV agua – Dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>). Para analizar el comportamiento de la mezcla binaria agua/dióxido de carbono, se realizó a condiciones isobáricas, con una presión de 100000000  $\frac{N}{m^2}$  (1000,00000 bar) para un rango de temperatura entre 423 –

553 K aproximadamente. La presión evaluada es lo suficientemente elevada para desplazar el azeótropo que forma del agua con el dióxido de carbono, sin embargo, en el proceso no se lleva a cabo a la temperatura estudiada para la validación, ya que el dióxido de carbono se produce principalmente en la etapa final y no entra en contacto directamente con el agua por prolongado tiempo, adicionalmente no afecta significativamente el producto final.

### Figura 18

*Diagrama T-xy Agua / Dióxido de carbono. Fuente: Todheide, K.; Franck, E. U. Z. Phys. Chem., 1963, 37, 387-401 Rango bifásico y la curva crítica en el sistema dióxido de carbono- agua hasta 3500 bar.*



**Nota.** Se aprecia la representación gráfica del comportamiento de la mezcla en estado de equilibrio, tanto para la fase líquida como para la fase vapor del agua y el dióxido de carbono, datos experimentales tomados de Aspen Plus.

La **figura 18** representa el comportamiento de los equilibrios a raíz de los datos obtenidos de manera teórica y experimental a las condiciones descritas previamente. De acuerdo con esto se puede apreciar que de manera visual el comportamiento presenta un buen acercamiento para la fase vapor (la cual está denotada con los matices más oscuros tanto para la línea continua como para los puntos indicativos), con una ligera dispersión para los últimos datos. Por otro lado, para la fase líquida se evidencia una dispersión



mayor entre los datos experimentales con respecto a los teóricos, principalmente para los últimos datos, sin embargo, esto será corroborado a partir del porcentaje de error para cada uno de los datos.

**Tabla 5**

*Cálculo de error para el ELV – Agua/Dióxido de carbono*

TEORICO			EXPERIMENTAL			% Error	
TOTAL TEMP (K)	LIQUID1 MOLEFRAC WATER	VAPOR MOLEFRAC WATER	Temperature (K)	Liquid mole fraction WATER	Vapor mole fraction WATER	LIQUID1 MOLEFRAC WATER	VAPOR MOLEFRAC WATER
373,169	0,86	0,0259415	373,17401	0,98	0,029	13,9535	11,7900
423,309	0,9909	0,0231728	423,18402	0,979	0,06	1,2009	158,9243
519,399	0,9995	0,183825	523,221015	0,972	0,335	2,7514	82,2385
528,25	0,9996	0,213464	533,22402	0,973	0,399	2,6611	86,9168
539,736	0,9997	0,257194	538,22602	0,974	0,423	2,5708	64,4673
555,798	0,9998	0,329547	541,22722	0,974	0,441	2,5805	33,8201
581,539	0,9999	0,477323	473,20302	0,976	0,155	2,3902	67,5272
639,156	1	1	623,235995	0,992	0,945	0,8000	5,5000

**Nota.** Se muestra de manera cuantitativa la aproximación entre los datos experimentales y teóricos para las curvas de equilibrio entre la mezcla agua/dióxido de carbono, a través del porcentaje de error.

Según la **tabla 5**, se ratifica la hipótesis con respecto a la fase vapor es errónea, ya que presenta porcentajes de error muy por encima a los generados por la fase líquida, alcanzando un máximo de 162% de error y un mínimo del 0.6%. En términos generales según los resultados obtenidos, el modelo se adapta con mayor eficacia a la fase líquida, dado que no supera el 19% de error.

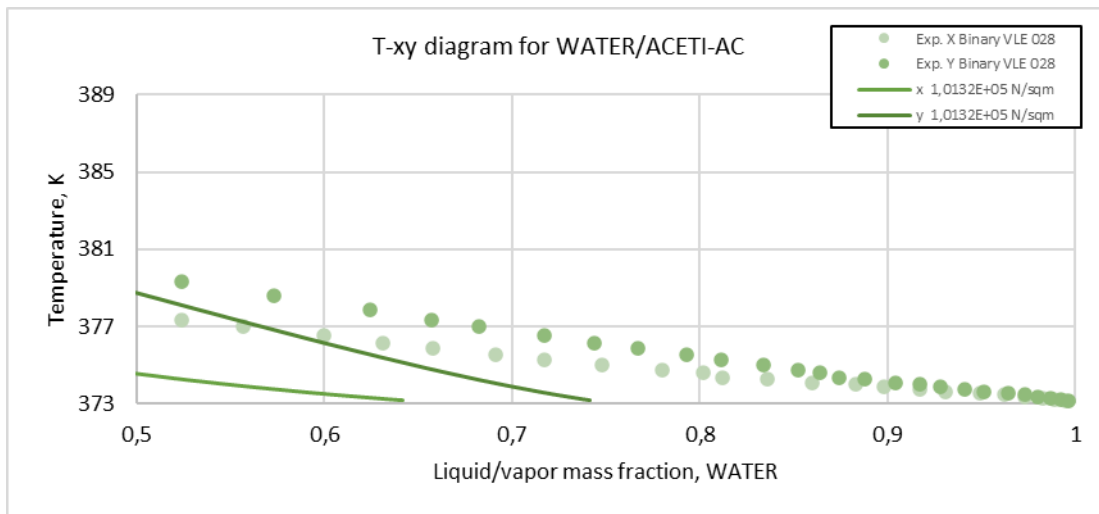
De lo anterior se puede concluir que el modelo no presenta un buen ajuste para la fase vapor en la mezcla binaria agua/dióxido de carbono, lo cual se puede deber a factores como los rangos de temperatura en los cuales fue evaluada la mezcla, sin embargo, presenta un buen acercamiento para la fase líquida.

3.2.4.c ELV Agua – Ácido acético. A continuación se procedió a realizar la validación para la mezcla binaria agua-ácido acético, la cual fue evaluada en condiciones

isobáricas, con un valor para la presión de  $101000 \frac{N}{m^2}$  (1.01 bar) para un rango de temperatura que oscila entre 373 – 375 K aproximadamente.

### Figura 19

*Diagrama T-xy Agua / Ácido acético. Fuente: Fu, H.; Chen, G.; Han, S. Huaxue Gongcheng, 1986, No. 6, 56-61*



**Nota.** Se aprecia la representación gráfica del comportamiento de la mezcla en estado de equilibrio, tanto para la fase líquida como para la fase vapor del agua y el ácido acético. Datos experimentales tomados de Aspen Plus.

La **figura 19** permite visualizar el comportamiento ELV para la fase líquida y vapor de acuerdo con los datos teóricos y experimentales. De acuerdo con esto se deduce un acercamiento aceptable del modelo para la mezcla en cuestión, ya que predice el comportamiento de forma adecuada, sin embargo, aparentemente no se ajusta de forma precisa para los datos experimentales y teóricos, ya que se aprecia una dispersión entre los paquetes de datos.

**Tabla 6**

*Cálculo de error para el ELV – Agua/Ácido acético*

TEORICO			EXPERIMENTAL			% Error	
TOTAL TEMP (K)	LIQUID1 MOLEFRAC WATER	VAPOR MOLEFRAC WATER	Temperature (K)	Liquid mole fraction WATER	Vapor mole fraction WATER	LIQUID1 MOLEFRAC WATER	VAPOR MOLEFRAC WATER
389.814	0.018	0.0536831	389.841026	0.025	0.053	38.8889	1.2725
387.097	0.064	0.171661	387.181558	0.065	0.123	1.5625	28.3471
386.144	0.082	0.211462	386.161762	0.105	0.184	28.0488	12.9867
384.958	0.106	0.259866	384.981998	0.133	0.236	25.4717	9.1840
383.952	0.128	0.300104	383.902214	0.172	0.3	34.3750	0.0347
382.853	0.154	0.343218	382.82243	0.212	0.346	37.6623	0.8106
382.773	0.156	0.346353	381.87262	0.26	0.391	66.6667	12.8906
381.058	0.202	0.412217	381.002794	0.301	0.427	49.0099	3.5862
380.072	0.232	0.449553	380.062982	0.35	0.479	50.8621	6.5503
379.293	0.258	0.478912	379.293136	0.4	0.524	55.0388	9.4147
378.631	0.282	0.503856	378.603274	0.443	0.573	57.0922	13.7230
377.874	0.312	0.532488	377.883418	0.492	0.624	57.6923	17.1857
377.366	0.334	0.551895	377.363522	0.524	0.657	56.8862	19.0444
376.976	0.352	0.566882	376.9736	0.557	0.682	58.2386	20.3072
376.532	0.374	0.584213	376.533688	0.6	0.717	60.4278	22.7292
376.155	0.394	0.599113	376.163762	0.631	0.744	60.1523	24.1836
375.872	0.41	0.610501	375.883818	0.658	0.767	60.4878	25.6345
375.539	0.43	0.624127	375.543886	0.691	0.793	60.6977	27.0575
375.289	0.446	0.634583	375.283938	0.717	0.811	60.7623	27.8005
374.967	0.468	0.648375	374.974	0.748	0.834	59.8291	28.6293
374.721	0.486	0.659203	374.734048	0.78	0.852	60.4938	29.2470
374.592	0.496	0.665058	374.584078	0.802	0.864	61.6935	29.9135
374.346	0.516	0.676453	374.344126	0.812	0.874	57.3643	29.2034
374.252	0.524	0.680903	374.264142	0.836	0.888	59.5420	30.4151
374.095	0.538	0.688555	374.094176	0.86	0.904	59.8513	31.2894
373.988	0.548	0.693923	373.984198	0.883	0.917	61.1314	32.1472
373.884	0.558	0.699217	373.894216	0.898	0.928	60.9319	32.7199
373.765	0.57	0.705479	373.764242	0.917	0.941	60.8772	33.3846
373.597	0.588	0.71471	373.604274	0.931	0.951	58.3333	33.0610
373.508	0.598	0.719766	373.514292	0.949	0.964	58.6957	33.9324
373.439	0.606	0.723778	373.444306	0.962	0.973	58.7459	34.4335
373.357	0.616	0.728758	373.364322	0.973	0.98	57.9545	34.4754
373.247	0.63	0.735676	373.244346	0.983	0.987	56.0317	34.1623
373.187	0.638	0.739606	373.204354	0.989	0.992	55.0157	34.1255
373.157	0.642	0.741567	373.164362	0.995	0.996	54.9844	34.3102

**Nota.** Se muestra de manera cuantitativa la aproximación entre los datos experimentales y teóricos para las curvas de equilibrio entre la mezcla agua/ácido acético, a través del porcentaje de error.

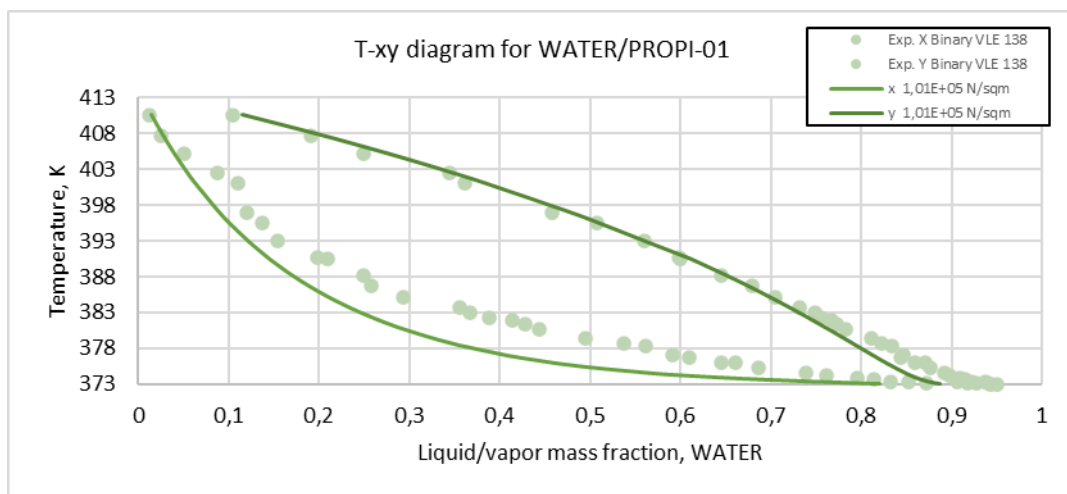
De acuerdo con la **tabla 6** se puede apreciar que para la fase líquida el acercamiento es menor con un máximo de error del 98% aproximadamente y un mínimo del 20%, en contraste con la adaptación para la fase vapor, la cual presenta un máximo de error de 68% con un mínimo del 15%. De esta manera es posible concluir que el modelo en

términos generales puede adaptarse de manera apropiada al comportamiento de la mezcla, sin embargo, puede presentar dispersión e inexactitud para algunos datos experimentales.

3.2.4.d ELV Agua – Ácido propiónico. Para la interacción entre el agua y el ácido propiónico se evaluó para un valor de presión de  $101320 \frac{N}{m^2}$  (1,01320 bar), ya que según la base de datos utilizada es de la cual se obtiene una mayor cantidad de valores experimentales. El estudio se llevó a cabo para un rango de temperatura que oscila entre valores muy cercanos a 273 -291 K, Sin embargo, se excluyeron los valores que se encontraban por encima de 273 K, ya que entre mayor es el valor de la temperatura, mayor es el porcentaje de error, por encima del 200%

**Figura 20**

*Diagrama T-xy Agua / Ácido propiónico. Fuente: AmerAmezaga, S. An. Quim., 1975, 71, 127 Equilibrio vapor- líquido a 760mm de sistemas binarios formados por ácido propiónico con agua y alcoholes n- amílico, isoamílico, sec- amílico, t- amílico*



**Nota.** Se aprecia la representación gráfica del comportamiento de la mezcla en estado de equilibrio, tanto para la fase líquida como para la fase vapor del agua y el ácido propiónico. Datos experimentales tomados de Aspen Plus.

Según la **figura 20**, es posible apreciar un comportamiento similar al generado por la **gráfica 19**, esto debido a que las propiedades entre las sustancias partícipes de la mezcla son similares y así mismo su comportamiento, de acuerdo con esto, se visualiza

que la predicción del comportamiento es aceptable, a pesar de la dispersión aparente entre los datos.

**Tabla 7**

*Cálculo de error para el ELV – Agua/Ácido propiónico*

TOTAL TEMP	TEORICO		EXPERIMENTAL			% Error	
	LIQUID1 MOLEFRAC WATER	VAPOR MOLEFRAC WATER	Temperature (K)	Liquid mole fraction WATER	Vapor mole fraction WATER	LIQUID1 MOLEFRAC WATER	VAPOR MOLEFRAC WATER
410,55	0,014	0,115672	410,61687	0,012	0,104	14,2857	10,0906
407,866	0,026	0,198481	407,71745	0,025	0,191	3,8462	3,7691
405,016	0,04	0,279908	405,21795	0,051	0,25	27,5000	10,6849
402,435	0,054	0,348221	402,41851	0,087	0,344	61,1111	1,2122
401,069	0,062	0,382404	401,11877	0,11	0,362	77,4194	5,3357
397,108	0,088	0,474324	397,01959	0,12	0,458	36,3636	3,4415
395,497	0,1	0,508819	395,41991	0,137	0,508	37,0000	0,1610
392,845	0,122	0,562199	392,92041	0,154	0,56	26,2295	0,3911
390,502	0,144	0,610107	390,62087	0,198	0,598	37,5000	1,9844
390,307	0,146	0,61358	390,52089	0,209	0,599	43,1507	2,3762
388,304	0,168	0,648011	388,22135	0,249	0,645	48,2143	0,4647
386,694	0,188	0,674237	386,72165	0,258	0,679	37,2340	0,7064
385,124	0,21	0,698689	385,12197	0,293	0,704	39,5238	0,7601
383,736	0,232	0,719458	383,72225	0,356	0,731	53,4483	1,6043
383,047	0,244	0,729499	383,02239	0,367	0,748	50,4098	2,5361
382,298	0,258	0,740228	382,22255	0,389	0,756	50,7752	2,1307
381,797	0,268	0,747309	381,82263	0,414	0,767	54,4776	2,6349
381,415	0,276	0,752656	381,42271	0,428	0,773	55,0725	2,7030
380,613	0,294	0,763754	380,62287	0,443	0,782	50,6803	2,3890
379,437	0,324	0,779787	379,42311	0,495	0,811	52,7778	4,0028
378,622	0,348	0,790776	378,62327	0,537	0,822	54,3103	3,9485
378,311	0,358	0,794945	378,32333	0,562	0,834	56,9832	4,9129
377,031	0,406	0,812192	377,02359	0,591	0,847	45,5665	4,2857
376,716	0,42	0,816491	376,72365	0,609	0,844	45,0000	3,3692
376,005	0,456	0,826322	376,02379	0,645	0,86	41,4474	4,0757
375,934	0,46	0,827318	375,92381	0,661	0,87	43,6957	5,1591
375,334	0,498	0,835958	375,32393	0,686	0,877	37,7510	4,9096
374,526	0,566	0,848481	374,52409	0,739	0,892	30,5654	5,1290
374,237	0,598	0,853432	374,22415	0,761	0,898	27,2575	5,2222
373,819	0,656	0,861482	373,82423	0,796	0,909	21,3415	5,5158
373,62	0,69	0,86595	373,62427	0,814	0,914	17,9710	5,5488
373,32	0,75	0,874209	373,32433	0,833	0,917	11,0667	4,8948
373,32	0,752	0,874439	373,32433	0,852	0,921	13,2979	5,3247
373,124	0,796	0,88176	373,12437	0,872	0,928	9,5477	5,2441
373,115	0,798	0,882137	373,32433	0,906	0,937	13,5338	6,2193
373,106	0,8	0,882519	373,22435	0,918	0,94	14,7500	6,5133
373,022	0,82	0,88663	373,02439	0,943	0,95	15,0000	7,1473

**Nota.** Se muestra de manera cuantitativa la aproximación entre los datos experimentales y teóricos para las curvas de equilibrio entre la mezcla agua/ácido propiónico, a través del porcentaje de error.

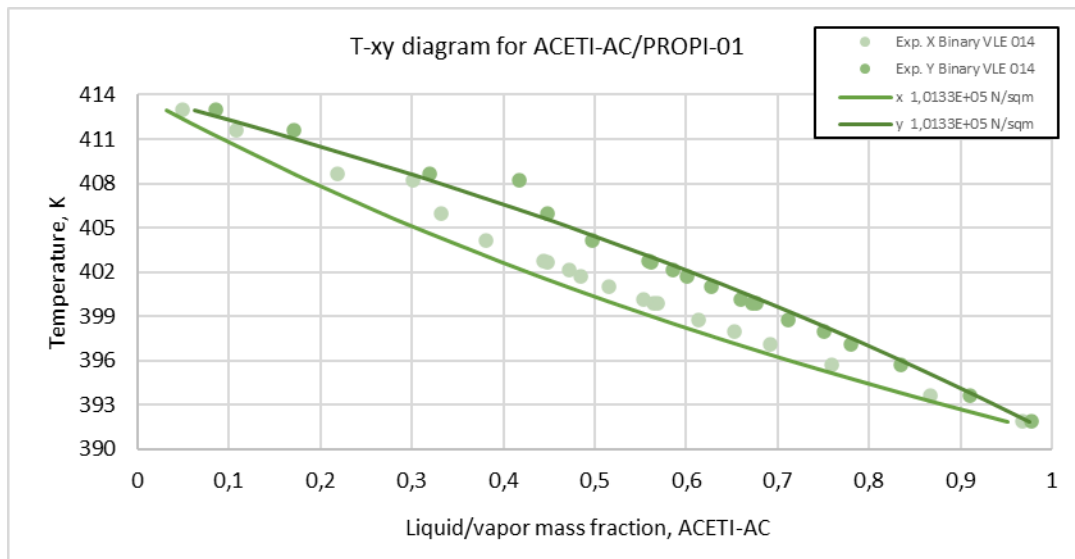
Para este caso en particular es posible evidenciar según la **tabla 7**, que el modelo se adecúa de manera adecuada a ambas fases, lo cual se le puede atribuir a los rangos de

temperaturas tan estrechos para los cuales se evaluó el comportamiento de la mezcla. Para la fase líquida se presenta un mayor porcentaje de error con un valor máximo de 58% y un valor mínimo del 0.8%; mientras que para la fase vapor se aprecia un valor máximo de error del 43% y un mínimo del 0.0005%, es decir, que, para algunas condiciones de temperatura puntuales, la aproximación es supremamente cercana.

3.2.4.e ELV Ácido acético – Ácido propiónico. A continuación se procede a estudiar el comportamiento sobre la mezcla binaria ácido acético/ácido propiónico, la cual se evalúa bajo una presión de  $101325 \frac{N}{m^2}$  (1,01325 bar), para un rango de temperatura que oscila entre 391 – 408 K aproximadamente.

**Figura 21**

*Diagrama T-xy Ácido acético/ Ácido propiónico. Fuente: Malijevska, I.; Sysova, M.; Vlckova, D. Collect. Czech. Chem. Commun., 1986, 51, 194 Equilibrio vapor- líquido en sistemas fuertemente asociados, los sistemas ácido acético- ácido propiónico y ácido*



**Nota.** Se aprecia la representación gráfica del comportamiento de la mezcla en estado de equilibrio, tanto para la fase líquida como para la fase vapor del ácido acético y el ácido propiónico. Datos experimentales tomados de Aspen Plus.

En la **figura 21** se registra de manera visual el comportamiento de las sustancias tanto para la fase vapor como para la fase líquida, de acuerdo con esto, se proyecta una aproximación eficiente del modelo a los datos experimentales y teóricos, con ligeras dispersiones aparentes entre los paquetes de datos. Sin embargo, esto se refutará o ratificará por medio del cálculo de los porcentajes de error para cada uno de los componentes.

**Tabla 8**

*Cálculo de error para el ELV – Agua acético/Ácido propiónico*

TOTAL TEMP	TEORICO		EXPERIMENTAL			% Error	
	LIQUID1 MOLEFRAC ACETI-AC	VAPOR MOLEFRAC ACETI-AC	Temperature (K)	Liquid mole fraction ACETI-AC	Vapor mole fraction ACETI-AC	LIQUID1 MOLFRAC ACETI-AC	VAPOR MOLFRAC ACETI-AC
412,962	0,0314285	0,0623661	412,986396	0,049	0,086	55,9094	37,8954
411,631	0,0728571	0,138978	411,61667	0,108	0,171	48,2354	23,0411
408,643	0,171429	0,299109	408,657262	0,218	0,319	27,1663	6,6501
408,189	0,187143	0,322093	408,227348	0,301	0,417	60,8396	29,4657
405,976	0,267143	0,429769	405,9678	0,332	0,448	24,2780	4,2420
405,148	0,298571	0,468196	404,16816	0,381	0,497	27,6078	6,1521
402,773	0,394286	0,573006	402,778438	0,444	0,559	12,6086	2,4443
402,671	0,398571	0,577374	402,698454	0,448	0,562	12,4016	2,6627
402,097	0,422857	0,601587	402,11857	0,472	0,586	11,6217	2,5910
401,666	0,441429	0,61951	401,678658	0,485	0,601	9,8704	2,9878
401,015	0,47	0,646133	401,008792	0,515	0,627	9,5745	2,9612
400,098	0,511429	0,682821	400,11897	0,553	0,66	8,1284	3,3422
399,912	0,52	0,690145	399,909012	0,565	0,672	8,6538	2,6292
399,85	0,522857	0,692567	399,859022	0,569	0,676	8,8252	2,3921
398,762	0,574286	0,734569	398,779238	0,613	0,712	6,7412	3,0724
397,974	0,612857	0,764227	397,979398	0,653	0,75	6,5501	1,8616
397,069	0,658571	0,797532	397,06958	0,692	0,78	5,0760	2,1983
395,711	0,73	0,846013	395,729848	0,759	0,834	3,9726	1,4200
393,62	0,847143	0,917676	393,62027	0,867	0,91	2,3440	0,8365
391,878	0,951429	0,974973	391,880618	0,968	0,978	1,7417	0,3105

**Nota.** Se muestra de manera cuantitativa la aproximación entre los datos experimentales y teóricos para las curvas de equilibrio entre la mezcla ácido acético/ácido propiónico, a través del porcentaje de error.

A pesar de que existe un buen acercamiento, la aproximación deducida a partir de la **figura 21**, con la **tabla 8** se rechaza en cierta medida esta hipótesis, ya que tal y como se evidencia registrado, los porcentajes de error para el comportamiento de ambas fases superan el 60% de error. Para la fase líquida se aprecia un mayor grado de error, con un valor máximo del 75% y un valor mínimo del 2% aproximadamente, en contraste con la fase vapor, la cual presenta un porcentaje de error del 64% máximo y 1% mínimo. Lo

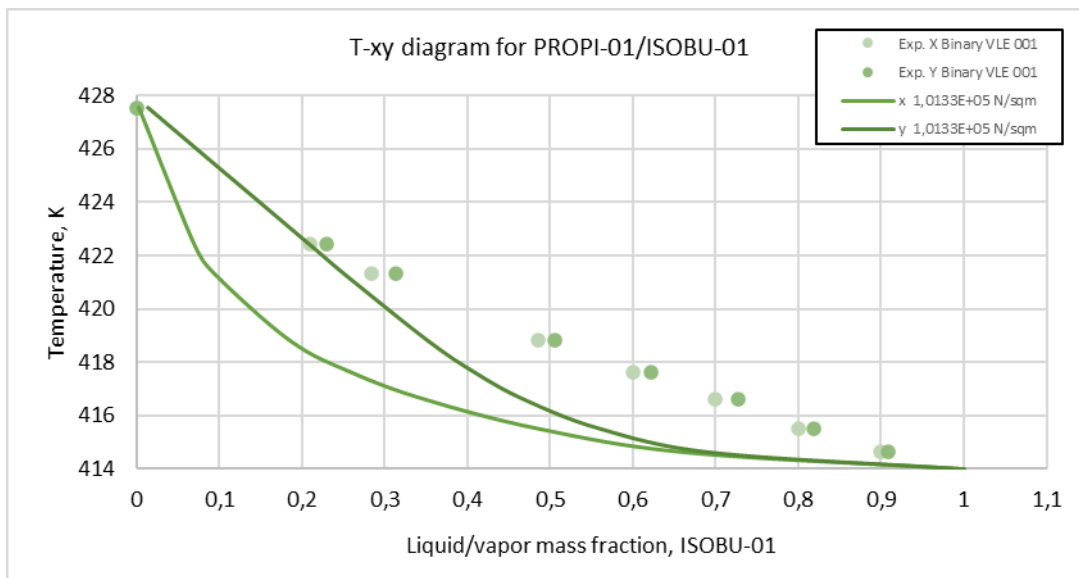


anterior quiere decir que el modelo se ajusta con mayor precisión para la fase vapor que para la líquida, para la cual también se precisa un buen acercamiento, en menor medida.

3.2.4.f ELV Ácido propiónico – Ácido butírico. Ahora, se estudia la mezcla binaria ácido propiónico/ácido butírico, la cual fue evaluada bajo condiciones isobáricas, con una presión de  $101320 \frac{N}{m^2}$  (1,01320 bar) para un rango de temperatura entre

### Figura 22

*Diagrama T-xy Ácido propiónico/ Ácido butírico. Fuente: Tatsievskaya, G. I.; Kushner, T. M. Sb. Nauch. Tr., Ivanov. Energ. Inst., 1972, No. 14, 256-7 Equilibrio líquido- vapor en los sistemas ácido propiónico + ácido isobutírico y ácido butírico + ác*



**Nota.** Se aprecia la representación gráfica del comportamiento de la mezcla en estado de equilibrio, tanto para la fase líquida como para la fase vapor del ácido propiónico y el ácido isobutírico. Datos experimentales tomados de Aspen Plus.

Según la **figura 22**, se deduce una predicción del comportamiento para la mezcla con buena aproximación, ya que en términos generales se aprecia la misma tendencia tanto para los datos teóricos como experimentales. Sin embargo, también es posible apreciar una ligera dispersión entre los datos, lo cual será validado a partir del porcentaje de error correspondiente a cada uno de los puntos graficados. Cabe destacar que las diferencias entre las temperaturas evaluadas pueden representar impacto perturbador frente al resultado del equilibrio líquido – vapor de la mezcla binaria.



**Tabla 9**

*Cálculo de error para el ELV – Agua propiónico /Ácido butírico*

TEORICO			EXPERIMENTAL			% Error	
TOTAL TEMP	LIQUID1 MOLEFRAC PROPI-01	VAPOR MOLEFRAC PROPI-01	Temperature (K)	Liquid mole fraction PROPI-01	Vapor mole fraction PROPI-01	LIQUID1 MOLFRAC PROPI-01	VAPOR MOLFRAC PROPI-01
427,565	0,00285714	0,0130469	427,51349	0	0	-	
422,421	0,07	0,208717	422,41451	0,21	0,23	200,0000	10,1971
421,281	0,0957142	0,251964	421,31473	0,284	0,314	196,7167	24,6210
418,813	0,185714	0,351685	418,81523	0,486	0,506	161,6927	43,8788
417,619	0,26	0,408444	417,61547	0,6	0,621	130,7692	52,0404
416,611	0,348571	0,467636	416,61567	0,7	0,727	100,8199	55,4628
415,512	0,485714	0,55943	415,51589	0,8	0,818	64,7060	46,2203
414,612	0,667143	0,696527	414,61607	0,9	0,909	34,9036	30,5046
413,998	1	1	413,91621	1	1	0,0000	0,0000

**Nota.** Se muestra de manera cuantitativa la aproximación entre los datos experimentales y teóricos para las curvas de equilibrio entre la mezcla ácido propiónico/ácido isobutírico, a través del porcentaje de error.

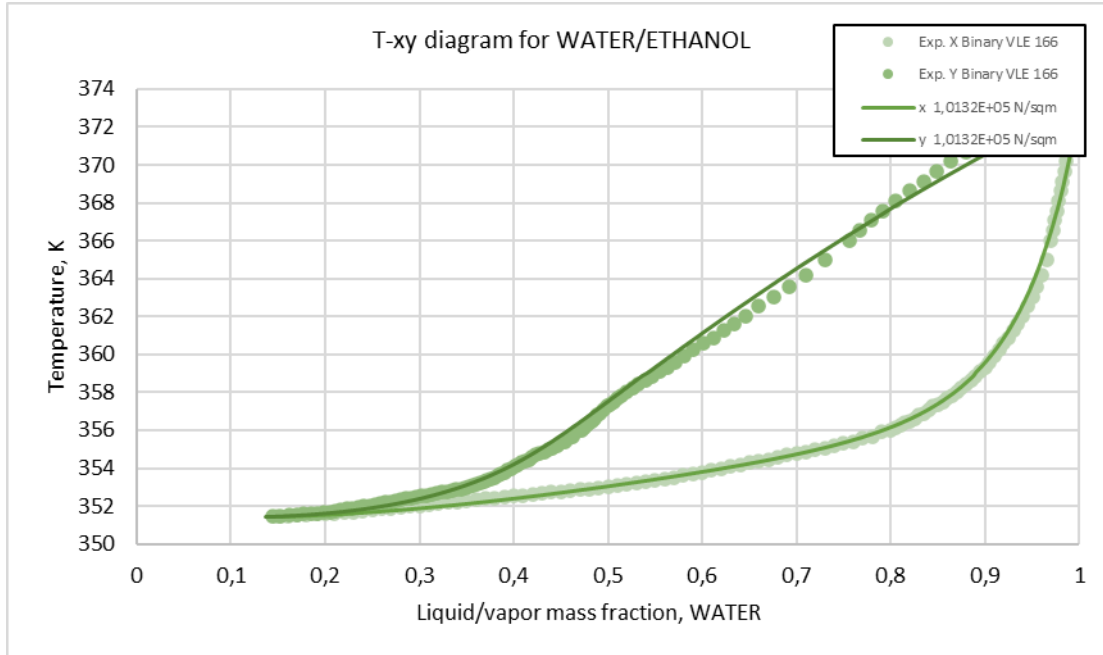
De la **tabla 9** se puede establecer una relación proporcional para las fases implicadas en la mezcla, es decir, que los errores son medianamente cercanos, lo que implica una dispersión similar frente a los datos teóricos. Para la fase líquida se generó un error máximo del 72% aproximadamente y un mínimo del 16%, por otro lado, para la fase vapor se calculó un porcentaje de error del 71% como punto máximo, y un mínimo del 21%.

De lo anterior es posible concluir que el modelo presenta una buena adaptación para predecir el comportamiento de la fase líquida y vapor en equilibrio.

3.2.4.g ELV Agua – Etanol. Finalmente se procede a validar la efectividad del modelo termodinámico sobre la mezcla binaria de agua con etanol. Se realizó en condiciones isobáricas, con un valor para la presión de  $101320 \frac{N}{m^2}$  (1,01320 bar) bajo un rango de temperaturas entre 351 - 373 K aproximadamente. Es importante resaltar que es el estudio del cual fue posible extraer la mayor cantidad de datos experimentales, sin embargo, se descartaron los daos que presentaban porcentajes de error por encima de 200%.

### Figura 23

*Diagrama T-xy Agua/ Etanol. Fuente: Stabnikov, V. M.; Metyushev, B. D.; Protsyuk, T. B.; Yushchenko, N. M. Pishch. Prom-st. (Kiev), 1972, No. 15, 49-56 Equilibrio en el sistema alcohol etílico + agua a presión atmosférica.*



**Nota.** Se aprecia la representación gráfica del comportamiento de la mezcla en estado de equilibrio, tanto para la fase líquida como para la fase vapor del agua y el etanol. Datos experimentales tomados de Aspen Plus.

De la **figura 23** es oportuno destacar que la tendencia para los datos teóricos y experimentales es muy próxima entre sí, por lo cual se puede especular de un buen acercamiento del modelo termodinámico sobre el comportamiento de la mezcla binaria, tanto para la fase líquida como para la fase vapor, sin embargo, esto será validado a través del cálculo del porcentaje de error.

El porcentaje de error se calculó para 81 puntos de los 104 disponibles de forma experimental, debido a que algunos de los datos generaban una dispersión supremamente abrupta con porcentajes de error por encima de los 1000%, perturbando significativamente la percepción para la validación del modelo sobre la mezcla.

**Tabla 10**

*Cálculo de error para el ELV – Agua /Etanol. Parte 1*

TEORICO			EXPERIMENTAL			%Error	
TOTAL TEMP	LIQUID1 MOLEFRAC WATER	VAPOR MOLEFRAC WATER	Temperature (K)	Liquid mole fraction WATER	Vapor mole fraction WATER	LIQUID1 MOLFRAC WATER	VAPOR MOLFRAC WATER
351.439	0.144286	0.136794	351.439562	0.15	0.144	3.9602	5.2678
351.457	0.157143	0.147205	351.469553	0.16	0.153	1.8181	3.9367
351.497	0.178571	0.163981	351.499544	0.17	0.1615	4.7998	1.5130
351.529	0.192857	0.174779	351.529535	0.18	0.17	6.6666	2.7343
351.568	0.208571	0.18631	351.569523	0.19	0.1775	8.9039	4.7287
351.596	0.218571	0.193463	351.599514	0.2	0.1845	8.4966	4.6329
351.626	0.228571	0.200476	351.629505	0.21	0.192	8.1248	4.2279
351.658	0.238571	0.207352	351.659496	0.22	0.1985	7.7843	4.2691
351.697	0.25	0.215045	351.699484	0.23	0.205	8.0000	4.6711
351.727	0.258571	0.220701	351.729475	0.24	0.211	7.1822	4.3955
351.787	0.274286	0.230823	351.789457	0.25	0.217	8.8543	5.9886
351.839	0.287143	0.238872	351.839442	0.26	0.223	9.4528	6.6446
351.888	0.298571	0.245855	351.889427	0.27	0.229	9.5692	6.8557
351.926	0.307143	0.250989	351.929415	0.28	0.235	8.8373	6.3704
351.985	0.32	0.258527	351.989397	0.29	0.241	9.3750	6.7796
352.019	0.327143	0.262631	352.019388	0.3	0.247	8.2970	5.9517
352.075	0.338571	0.269078	352.07937	0.31	0.2525	8.4387	6.1610
352.126	0.348571	0.274599	352.129355	0.32	0.258	8.1966	6.0448
352.178	0.358571	0.28001	352.17934	0.33	0.2635	7.9680	5.8962
352.224	0.367143	0.284563	352.229325	0.34	0.269	7.3930	5.4691
352.279	0.377143	0.289777	352.27931	0.35	0.2745	7.1970	5.2720
352.327	0.385714	0.294165	352.329295	0.36	0.28	6.6666	4.8153
352.393	0.397143	0.299899	352.399274	0.37	0.2855	6.8346	4.8013
352.426	0.402857	0.302718	352.429265	0.38	0.291	5.6737	3.8709
352.478	0.411429	0.306887	352.47925	0.39	0.297	5.2084	3.2217
352.521	0.418571	0.310308	352.529235	0.4	0.302	4.4368	2.6773
352.565	0.425714	0.313681	352.569223	0.41	0.308	3.6912	1.8111
352.627	0.435714	0.318325	352.629205	0.42	0.3135	3.6065	1.5157
352.673	0.442857	0.321588	352.67919	0.43	0.319	2.9032	0.8048
352.728	0.451429	0.325444	352.729175	0.44	0.324	2.5317	0.4437
352.737	0.452857	0.326081	352.77916	0.45	0.329	0.6309	0.8952
352.775	0.458571	0.32861	352.839142	0.46	0.334	0.3116	1.6402
352.88	0.474286	0.335426	352.87913	0.47	0.339	0.9037	1.0655
352.899	0.477143	0.336644	352.899124	0.48	0.3435	0.5988	2.0366
352.968	0.487143	0.340858	352.969103	0.49	0.348	0.5865	2.0953
353.017	0.494286	0.343821	353.019088	0.5	0.3524	1.1560	2.4952
353.087	0.504286	0.347907	353.089067	0.51	0.3565	1.1331	2.4699
353.159	0.514286	0.351923	353.159046	0.52	0.3605	1.1111	2.4372
353.221	0.522857	0.355311	353.229025	0.53	0.3645	1.3661	2.5862
353.305	0.534286	0.359757	353.309001	0.54	0.368	1.0695	2.2913
353.38	0.544286	0.363583	353.37898	0.55	0.372	1.0498	2.3150
353.412	0.548571	0.365205	353.418968	0.56	0.3755	2.0834	2.8190
353.511	0.561429	0.370013	353.518938	0.57	0.3795	1.5266	2.5640
353.6	0.572857	0.374218	353.608911	0.58	0.383	1.2469	2.3468
353.69	0.584286	0.378366	353.698884	0.59	0.3865	0.9779	2.1498
353.783	0.595714	0.382465	353.788857	0.6	0.3898	0.7195	1.9178
353.878	0.607143	0.386522	353.87883	0.61	0.3932	0.4706	1.7277
353.999	0.621429	0.391548	353.998794	0.62	0.3968	0.2300	1.3413
354.073	0.63	0.394546	354.07877	0.63	0.4008	0.0000	1.5851
354.174	0.641429	0.398535	354.17874	0.64	0.4045	0.2228	1.4967
354.279	0.652857	0.402523	354.27871	0.65	0.408	0.4376	1.3607

**Nota.** Se muestra de manera cuantitativa la aproximación entre los datos experimentales y teóricos para las curvas de equilibrio entre la mezcla agua/etanol, a través del porcentaje de error.

**Tabla 11**

*Cálculo de error para el ELV – Agua /Etanol. Parte 2*

TEORICO			EXPERIMENTAL			% Error	
TOTAL TEMP	LIQUID1 MOLEFRAC WATER	VAPOR MOLEFRAC WATER	Temperature (K)	Liquid mole fraction WATER	Vapor mole fraction WATER	LIQUID1 MOLFRAC WATER	VAPOR MOLFRAC WATER
354,372	0,662857	0,406022	354,37868	0,66	0,412	0,4310	1,4723
354,469	0,672857	0,409541	354,468653	0,67	0,416	0,4246	1,5771
354,569	0,682857	0,41309	354,57862	0,68	0,4195	0,4184	1,5517
354,672	0,692857	0,416681	354,67859	0,69	0,4235	0,4124	1,6365
354,764	0,701429	0,419804	354,768563	0,7	0,4275	0,2037	1,8332
354,874	0,711429	0,423511	354,87853	0,71	0,432	0,2009	2,0044
354,973	0,72	0,426757	354,9785	0,72	0,4365	0,0000	2,2830
355,059	0,727143	0,429517	355,068473	0,73	0,441	0,3929	2,6735
355,166	0,735714	0,432909	355,17844	0,74	0,4455	0,5826	2,9085
355,277	0,744286	0,4364	355,288407	0,75	0,4495	0,7677	3,0018
355,415	0,754286	0,44062	355,408371	0,76	0,454	0,7575	3,0366
355,561	0,764286	0,445026	355,558326	0,77	0,458	0,7476	2,9153
355,671	0,771429	0,448305	355,67829	0,78	0,4625	1,1111	3,1664
355,909	0,785714	0,455253	355,908221	0,79	0,467	0,5455	2,5803
356,011	0,791429	0,4582	356,028185	0,8	0,472	1,0830	3,0118
356,118	0,797143	0,461257	356,128155	0,805	0,4745	0,9856	2,8711
356,23	0,802857	0,464433	356,248119	0,81	0,477	0,8897	2,7059
356,378	0,81	0,46859	356,37808	0,815	0,48	0,6173	2,4350
356,471	0,814286	0,471192	356,498044	0,82	0,4825	0,7017	2,3999
356,634	0,821429	0,475729	356,628005	0,825	0,4855	0,4347	2,0539
356,773	0,827143	0,479555	356,77796	0,83	0,488	0,3454	1,7610
356,919	0,832857	0,483574	356,907921	0,835	0,491	0,2573	1,5356
357,034	0,837143	0,486727	357,047879	0,84	0,4945	0,3413	1,5970
357,281	0,845714	0,493425	357,287807	0,845	0,4998	0,0844	1,2920
357,324	0,847143	0,494596	357,327795	0,85	0,502	0,3373	1,4970
357,457	0,851429	0,498213	357,487747	0,855	0,506	0,4194	1,5630
357,645	0,857143	0,503291	357,67769	0,86	0,51	0,3333	1,3330
357,845	0,862857	0,508687	357,847639	0,865	0,5145	0,2484	1,1427
358,058	0,868571	0,514437	358,027585	0,87	0,52	0,1645	1,0814
358,228	0,872857	0,519003	358,227525	0,875	0,526	0,2455	1,3482
358,406	0,877143	0,523806	358,407471	0,88	0,5325	0,3257	1,6598
358,659	0,882857	0,530614	358,627405	0,885	0,5395	0,2427	1,6747
358,86	0,887143	0,536051	358,857336	0,89	0,5472	0,3220	2,0798
359,057	0,89	0,542791	359,087267	0,895	0,555	0,5618	2,2493
359,355	0,895714	0,550985	359,327195	0,9	0,563	0,4785	2,1806
359,594	0,9	0,557555	359,587117	0,905	0,5717	0,5556	2,5370
359,846	0,904286	0,564524	359,897024	0,91	0,581	0,6319	2,9186
360,3	0,911429	0,577124	360,22695	0,915	0,5909	0,3918	2,3870
360,595	0,915714	0,585343	360,57688	0,92	0,601	0,4681	2,6748
360,907	0,92	0,594114	360,886818	0,925	0,6115	0,5435	2,9264
361,239	0,924286	0,60349	361,256744	0,93	0,6225	0,6182	3,1500
361,592	0,928571	0,613532	361,62667	0,935	0,634	0,6924	3,3361
362,099	0,934286	0,628076	362,046596	0,94	0,6455	0,6116	2,7742
362,509	0,938571	0,639952	362,57648	0,945	0,66	0,6850	3,1327
363,099	0,944286	0,657249	363,02639	0,95	0,6755	0,6051	2,7769
363,577	0,948571	0,671459	363,596276	0,955	0,6925	0,6778	3,1336
364,09	0,952857	0,686863	364,17616	0,96	0,7095	0,7496	3,2957
364,831	0,958571	0,709514	364,976	0,965	0,7305	0,6707	2,9578
366,085	0,967143	0,748862	366,02579	0,97	0,7558	0,2954	0,9265
366,547	0,97	0,763663	366,545686	0,972	0,7673	0,2062	0,4763
367,032	0,972857	0,779433	367,065582	0,974	0,7795	0,1175	0,0086
367,283	0,974286	0,787708	367,585478	0,976	0,792	0,1759	0,5449
367,768	0,977143	0,802753	368,105374	0,978	0,8057	0,0877	0,3671
368,043	0,978571	0,812052	368,62527	0,98	0,82	0,1460	0,9788
368,324	0,98	0,821675	369,145166	0,982	0,8345	0,2041	1,5608
368,614	0,981429	0,831635	369,665062	0,984	0,8491	0,2620	2,1001
368,911	0,982857	0,84195	370,184958	0,986	0,864	0,3198	2,6189
369,216	0,984286	0,852633	370,704854	0,988	0,88	0,3773	3,2097
369,53	0,985714	0,863704	371,22475	0,99	0,896	0,4348	3,7392
369,852	0,987143	0,875178	371,414712	0,991	0,9042	0,3907	3,3161
370,183	0,988571	0,887075	371,604674	0,992	0,9142	0,3469	3,0578
370,524	0,99	0,899414	371,794636	0,993	0,9247	0,3030	2,8114
370,874	0,991429	0,912216	371,984598	0,994	0,9356	0,2593	2,5634
371,235	0,992857	0,925501	372,17456	0,995	0,9468	0,2158	2,3013
371,605	0,994286	0,939292	372,364522	0,996	0,9579	0,1724	1,9811
371,986	0,995714	0,953613	372,554484	0,997	0,9688	0,1292	1,5926
372,379	0,997143	0,968488	372,744446	0,998	0,9795	0,0859	1,1370
372,783	0,998571	0,983941	372,934408	0,999	0,99	0,0430	0,6158

**Nota.** Se muestra de manera cuantitativa la aproximación entre los datos experimentales y teóricos para las curvas de equilibrio entre la mezcla agua/etanol, a través del porcentaje de error.

De acuerdo con la **tabla 10 y 11**, se evidencia que en términos generales hay un buen acercamiento entre los datos teóricos y experimentales, variando con un poco más de notoriedad en la distribución de los datos que caracterizan a la fase de vapor con un porcentaje de error máximo del 96% y un valor mínimo del 0.11%. Sin embargo, esto puede explicarse de acuerdo a criterios como las condiciones operativas, posibles fallos experimentales o alta inestabilidad de la fase vapor para establecer equilibrio.

Es importante destacar que el porcentaje de error disminuye conforme incrementa la temperatura, es decir, que presenta una mayor adaptación a la mezcla frente a temperatura por encima de los 355 K. De hecho, los valores mínimos se obtienen en la **tabla 11**, la cual contiene los mínimos valores de temperatura bajo los cuales fue evaluada la mezcla binaria.

### **3.3 Modelamiento Matemático**

#### ***3.3.1 Descripción del proceso general***

Teniendo en cuenta las reacciones que se desencadenan en la digestión anaerobia, se observa que en la hidrólisis los polímeros complejos reacciona con agua y se convierten en monómeros simples, posteriormente con ayuda de las bacterias acidogénicas se convierten en productos intermedios críticos del proceso como los son el ácido butírico, propiónico y acético, estos compuestos alimentan a las bacterias acetogénicas que producen ácido acético, Hidrógeno y dióxido de carbono, el cual es el alimento para las bacterias metanogénicas para la producción de metano.

En este proyecto los carbohidratos son las macromoléculas que serán representativas en el balance de masa y cinética de este proceso, ya que estas son las que se convierten en azúcares y posteriormente en los productos intermedios críticos del proceso, los ácidos grasos volátiles, también se produce Hidrógeno y dióxido de carbono, este proceso de desarrollar en biorreactor 1. Por último, con ayuda de las bacterias metanogénicas se produce metano y dióxido de carbono consumiendo el ácido acético existente, este proceso se desarrolla en el biorreactor 2.

#### ***3.3.2 Suposiciones***

- Las reacciones que se tienen en cuenta no son todas las que se desarrollan en la digestión anaerobia, para mayor facilidad de desarrollo se utilizan las asociadas a los principales componentes de la pulpa de café, como lo es la celulosa y la Hemicelulosa en la etapa de la hidrolisis y acidogénesis, luego de estas etapas se tienen en cuenta tres compuestos intermedios como el ácido propiónico, el ácido butírico y el ácido acético, estos ácidos serán los compuestos iniciales de la últimas etapas de acetogénesis y metanogénesis.
- La pulpa de café se representa con su composición en términos de celulosa y Hemicelulosa.
- Se asumen condiciones estables de temperatura de 55°C a una presión de 1 bar a lo largo de todo el proceso.
- Se realizan los análisis respecto a la composición de celulosa y la tasa de dilución en los biorreactores 1 y 2.
- Se parte como referencia de [43] para desarrollar el modelo matemático
- Este proyecto se desarrolla en condiciones estacionarias

### **3.3.3 Reactores**

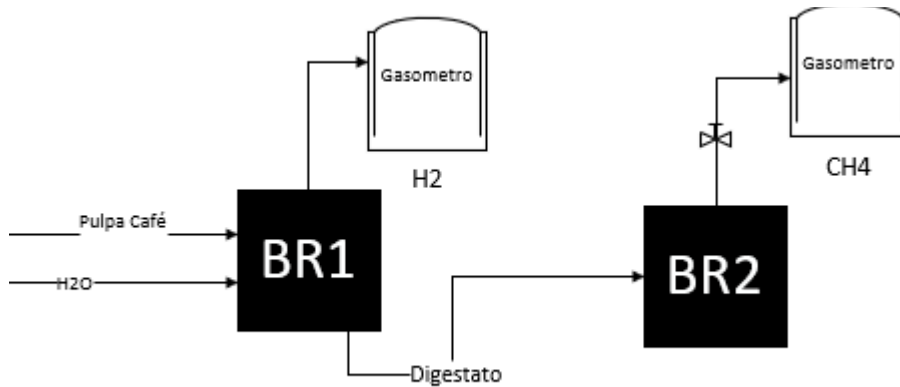
3.3.3.a Ecuaciones Biorreactor 1 (BR1). Como se puede observar en la **figura 33** En el primer biorreactor (BR1) los gases producidos principalmente el Hidrógeno y dióxido de carbono por volatilidad irán a la parte superior del biorreactor y serán extraídos a un gasómetro que esta anexa al biorreactor por otro lado el digestato seguirá su camino a él biorreactor 2 donde producirá principalmente metano el cual será extraído a otro gasómetro en la parte superior del biorreactor (BR2).

Los carbohidratos representativos en el proceso de la digestión anaerobia y en la pulpa de café es la celulosa y la Hemicelulosa, en el balance de masa del biorreactor 1 (BR1)

se muestran como ecuaciones no lineales (Ec. (1 y 2), la celulosa se representa como  $S_0$  y su compuestos hidrolizado llamado celobiosa se representa como  $S_1$ .

**Figura SEQ Figura \\* ARABIC 24**

Diagrama de proceso básico



**Nota.** Se presenta el diagrama de proceso básico, con sus respectivas entradas y salidas.

La ecuación 3 describe el estado estacionario de la concentración de la biomasa, la ecuación 4 a la 6 hace referencia a la formación de los compuestos intermedios críticos del proceso, ácido propiónico, ácido butírico y ácido acético, respectivamente, por último, la ecuación algebraica 7 especifica la tasa de flujo del Hidrógeno en fase gaseosa en BR1.

Todos los valores cinéticos necesarios para desarrollar la cinética y el balance de masa se encuentran en el **anexo 1**.

### Ecuaciones no lineales

$$\frac{dS_0}{dt} = -D_1S_0 - \beta X_1S_0 + D_1S_0^{in} = 0 \quad [Ec. 2]$$

$$\frac{dS_1}{dt} = -D_1S_1 + \beta X_1S_0 - \frac{\mu_1X_1}{Y_1} = 0 \quad [Ec. 3]$$

$$\frac{dX_1}{dt} = \mu_1X_1 - D_1X_1 = 0 \quad [Ec. 4]$$

$$\frac{dPr_1}{dt} = \frac{\mu_1 X_1}{Y_{Pr1}} - D_1 Pr_1 = 0 \quad [Ec. 5]$$

$$\frac{dBut_1}{dt} = \frac{\mu_1 X_1}{Y_{But1}} - D_1 But_1 = 0 \quad [Ec. 6]$$

$$\frac{dAc_1}{dt} = \frac{\mu_1 X_1}{Y_{Ac1}} - D_1 Ac_1 = 0 \quad [Ec. 7]$$

### Ecuaciones auxiliares

$$Q_{H2} = Y_{H2} \mu_1 X_1 \quad [Ec. 8]$$

Donde,

- $D_1$  = Dilution rates = Tasas de dilución [ $h^{-1}$ ]
- $S_0^{in}$  = Inlet cellulose concentration in BR1 = Concentración de celulosa de entrada en BR1 [ $\frac{g}{dm^3}$ ]
- $S_0$  = Cellulose concentration = Concentración de celulosa [ $\frac{g}{dm^3}$ ]
- $S_1$  = Cellobiose substrate concentration = Concentración de sustrato de celobiosa [ $\frac{g}{dm^3}$ ]
- $X_1$  = Acidogenic bacteria concentration = Concentración de bacterias acidógenas [ $\frac{g}{dm^3}$ ]
- $\mu_1$  = Specific growth rate of propionate degrading bacteria = Tasa de crecimiento específico de bacterias acidogénicas [ $h^{-1}$ ]
- $Pr_1$  = Propionate concentration = Concentración de ácido propiónico [ $\frac{g}{dm^3}$ ]
- $Ac_1$  = Acetate concentration = Concentración de ácido acético [ $\frac{g}{dm^3}$ ]
- $But_1$  = Butyrate concentration = Concentración de ácido butírico [ $\frac{g}{dm^3}$ ]
- $Q_{H2}$  = Hydrogen flow rate = Caudal de hidrógeno [ $\frac{g}{dm^3}$ ]



- $\beta = 1$  = Coefficient of biodegradability = Coeficiente de biodegradabilidad  $[\frac{L}{g h}]$
- $Y_1 = 0.08$  = Yield coefficient for acidogenic bacteria = Coeficiente de rendimiento para bacterias acidogénicas
- $Y_{Pr1} = 4.2$  = Yield coefficient for propionate = Coeficiente de rendimiento para ácido propiónico
- $Y_{But1} = 2.1$  = Yield coefficient for butyrate = Coeficiente de rendimiento para ácido butírico
- $Y_{Ac1} = 1.1$  = Yield coefficient for butyrate = Coeficiente de rendimiento para ácido acético

Teniendo en cuenta que la hidrólisis es una etapa estequiometria no depende de la cinética como los otros balances de masa, la ecuación 3 a la 8 depende de la cinética, el modelo cinético que más se aproxima al proceso biológico de la digestión anaerobia es el modelo de Monod ya que describe la interacción entre el crecimiento de microorganismos en un cultivo por lotes y la utilización del sustrato limitativo del crecimiento en aquellos sistemas donde prácticamente todo el sustrato es transformado en biomasa

$$u_1 = \frac{\mu_{1max} S_1}{K_{S1} + S_1} \quad [Ec. 9]$$

Donde,

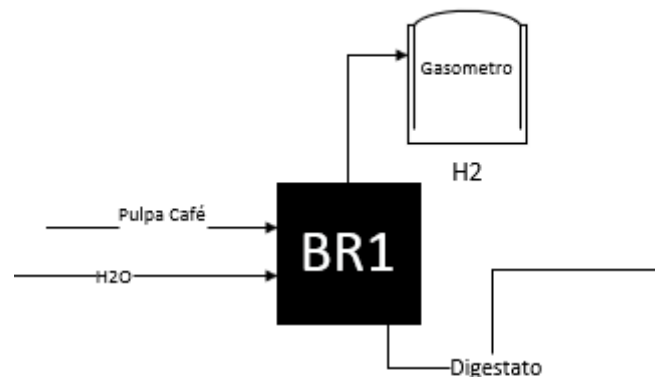
- $S_1$  = Cellobiose substrate concentration = Concentración de sustrato de celobiosa  $[\frac{g}{dm^3}]$
- $\mu_1$  = Specific growth rate of propionate degrading bacteria = Tasa de crecimiento específico de bacterias acidogénicas  $[h^{-1}]$

- Model parameters = Parámetros del modelo
- Coeficientes [ $h^{-1}$ ]
- $\mu_{1max} = 0.568 [h^{-1}]$
- $K_{S1} = 3.914 =$  Saturation coefficient for acidogenic bacteria = Coeficiente de saturación para bacterias acidogénicas [ $\frac{g}{dm^3}$ ]

### 3.3.3.b Resolución Biorreactor 1 (BR1).

**Figura 25**

*Diagrama asociado a las ecuaciones del BR1*



**BR1**

Se desarrollan ecuaciones 1 a la 6, con ayuda de la 8 y por último se obtiene el resultado de la 7, referente al flujo de hidrógeno al gasómetro.

Entra la celulosa, reacciona a su hidrolizado celobiosa y se observan los primeros compuestos intermedios, ácido propiónico y butírico. Por medio de las bacterias hidrolíticas y acidogénicas se produce hidrógeno.

**Nota.** Se presenta el diagrama de proceso para el biorreactor 1, con sus respectivas entradas y salidas.

La ecuación 2 a 7 se resuelven simultáneamente con ayuda del solver del software de Octave, estas ecuaciones hacen referencia a la celulosa que entra al reactor ( $S_0$ ), su hidrolizado, celobiosa ( $S_1$ ), la concentración de biomasa (hace referencia los microorganismos que están dentro del biorreactor) representada como ( $X_1$ ) y la concentración de los compuestos intermedios, como el ácido propiónico, el ácido butírico

y el ácido acético ( $Pr_1, But_1, Ac_1$  respectivamente), para resolver las ecuaciones se necesita fijar la concentración de celulosa inicial ( $S_0^{in}$ ), y el valor de la tasa de dilución  $D_1$ , estas variables se modifican conforme se desea observar la variación del flujo de Hidrógeno ( $Q_{H_2}$ ), los otros parámetros se fijan, como se muestra en la tabla 12. Por otro lado la ecuación 9 que es una cinética tipo Monod y hace referencia a la tasa de crecimiento específica de bacteria, se necesita para resolver las ecuaciones 3, 4, 5, 6, 7 y 8, esta depende la concentración de celobiosa ( $S_1$ ) y del coeficiente de saturación para bacterias acidogénicas ( $K_{S_1}$ ) el cual es constante. Una vez resueltas las ecuaciones 1 a 6, los resultados de las variables  $\mu_1$  y  $X_1$  y con el valor de la constante  $Y_{H_2}$  se obtiene el resultado de la ecuación 8 (caudal producido de Hidrógeno) que hace referencia a  $Q_{H_2}$  es decir flujo gaseoso de salida por la parte superior del biorreactor 1 al gasómetro de hidrógeno como se observa en la **Figura 34**.

**Tabla 12**

*Variables BR1 Parte 1*

VARIABLES	SIGNIFICADO	VALOR	UNIDADES	ESTADO
$D_1$	Tasas de dilución	-	$h^{-1}$	Variable
$S_0$	Concentración Celulosa	-	$[\frac{g}{dm^3}]$	Valor a hallar
$S_1$	Concentración de sustrato de celobiosa	-	$[\frac{g}{dm^3}]$	Valor a hallar
$\beta$	Coefficiente de biodegradabilidad	1	$[\frac{L}{g h}]$	Constante
$X_1$	Concentración de bacterias acidógenas	-	$[\frac{g}{dm^3}]$	Valor a hallar
$Y_P$	Coefficiente	1	-	Constante

$S_0^{in}$	Concentración de celulosa inicial en BR1	-	$[\frac{g}{dm^3}]$	Variable, depende de la biomasa utilizada
$\mu_1$	Tasa de crecimiento específico de bacterias acidogénicas	-	$[h^{-1}]$	Valor a hallar

**Nota.** Se presentan todas las variables que se utilizan en las ecuaciones y en el biorreactor 1.

### Tabla 13

#### Variables BR1 Parte 2

$Y_{Pr1}$	Coeficiente de rendimiento para ácido propiónico	4.2	-	Constante
$Pr_1$	Coeficiente de rendimiento para ácido propiónico	-	$[\frac{g}{dm^3}]$	Valor a hallar
$Y_{But1}$	Coeficiente de rendimiento para ácido butírico	2.1	-	Constante
$But_1$	Concentración de ácido butírico	-	$[\frac{g}{dm^3}]$	Valor a hallar
$Y_{Ac1}$	Coeficiente de rendimiento para ácido acético	1.1	-	Constante
$AC_1$	Concentración de ácido acético	-	$[\frac{g}{dm^3}]$	Valor a hallar
$Q_{H2}$	Caudal de hidrógeno	-	$[\frac{g}{dm^3}]$	Valor a hallar

$\mu_{1max}$	-	0.568	$[h^{-1}]$	Constante
$K_{S1}$	Coeficiente de saturación para bacterias acidogénicas	3.914	-	Constante

**Nota.** Se presentan todas las variables que se utilizan en las ecuaciones y en el biorreactor 1.

3.3.3.c Ecuaciones Biorreactor 2 (BR2). Después de que reaccionan los monómeros y se producen los compuestos intermedios (ácidos grasos volátiles como el ácido butírico, ácido propiónico y acético), por la parte superior del biorreactor se extraen los gases producidos principalmente Hidrógeno, el digestato pasa al siguiente biorreactor 2 (BR2), como se observa en la **figura 33**.

El biorreactor 2 tendrá condiciones diferentes respecto al primer biorreactor, las cuales son óptimas para las bacterias acetogénicos y metanogénicas que son críticas en el proceso, por lo que se tendrá en cuenta en el balance de masa de biorreactor 2 las ecuaciones de degradación de los 3 ácidos grasos volátiles principales con sus respectivos balances de masa.

La ecuación 11, 12 y 14 representan la degradación de cada uno de los compuestos con sus respectivas concentraciones  $X_{Pr}$ ,  $X_{But}$  y  $X_{Ac}$ , respectivamente. Las ecuaciones 11, 13 y 15 representan los balances de los sustratos correspondientes de los compuestos intermedios con sus respectivas concentraciones  $X_{Pr}$ ,  $X_{But}$  y  $X_{Ac}$ , respectivamente. Por último, la ecuación algebraica 15 representa la tasa de flujo de metano en fase gaseosa en el BR2.

Todos los valores cinéticos necesarios para desarrollar la cinética y el balance de masa se encuentran en el **anexo 1**.

### Ecuaciones no lineales

$$\frac{dX_{Pr}}{dt} = \mu_{Pr}X_{Pr} - D_2X_{Pr} = 0 \quad [Ec. 10]$$

$$\frac{dPr_2}{dt} = -\frac{\mu_{Pr}X_{Pr}}{Y_{Pr2}} + D_2(Pr_1 - Pr_2) = 0 \quad [Ec. 11]$$

$$\frac{dX_{But}}{dt} = \mu_{But}X_{But} - D_2X_{But} = 0 \quad [Ec. 12]$$

$$\frac{dBut_2}{dt} = -\frac{\mu_{But}X_{But}}{Y_{But2}} + D_2(But_1 - But_2) = 0 \quad [Ec. 13]$$

$$\frac{dX_{Ac}}{dt} = \mu_{Pr}X_{Pr} - D_2X_{Pr} = 0 \quad [Ec. 14]$$

$$\frac{dPr_2}{dt} = -\frac{\mu_{Ac}X_{Ac}}{Y_{Ac2}} + \frac{\mu_{Pr}X_{Pr}}{Y_{Pr2}} + \frac{\mu_{But}X_{But}}{Y_{But2}} + D_2(Ac_1 - Ac_2) = 0 \quad [Ec. 15]$$

### Ecuaciones auxiliares

$$Q_{CH4} = \mu_{Ac}Y_{CH4}X_{Ac} \quad [Ec. 16]$$

Donde,

- $D_2$  = Dilution rates = Tasas de dilución [ $h^{-1}$ ]
- $X_{Pr}$  = Propionate degrading bacteria concentration = Concentración de bacterias degradantes de ácido propiónico [ $\frac{g}{dm^3}$ ]
- $X_{But}$  = Butyrate degrading bacteria concentration = Concentración de bacterias degradantes de ácido butírico [ $\frac{g}{dm^3}$ ]
- $X_{Ac}$  = Methanogenic bacteria concentration = Concentración de bacterias metanogénicas [ $\frac{g}{dm^3}$ ]
- $\mu_{Pr}$  = Specific growth rate of propionate degrading bacteria = Tasa de crecimiento específico de bacterias que degradan ácido propiónico [ $h^{-1}$ ]
- $\mu_{But}$  = Specific growth rate of propionate degrading bacteria = Tasa de crecimiento específico de bacterias que degradan ácido butírico [ $h^{-1}$ ]
- $\mu_{Ac}$  = Specific growth rate of methanogenic bacteria = Tasa de crecimiento específico de bacterias metanogénicas [ $h^{-1}$ ]
- $Pr_2$  = Propionate concentration = Concentración de ácido propiónico [ $\frac{g}{dm^3}$ ]

- $Ac_2$  = Acetate concentration = 2 Concentración de ácido acético  $\frac{g}{dm^3}$
- $But_2$  = Butyrate concentration = Concentración de ácido butírico  $\frac{g}{dm^3}$
- $Q_{CH_4}$  = Methane flow rate = Caudal de metano  $[\frac{g}{dm^3}]$
- $Y_{Pr_2} = 1.5$  = Yield coefficient for butyrate = Coeficiente de rendimiento para ácido propiónico
- $Y_{But_2} = 1.5$  = Yield coefficient for butyrate = Coeficiente de rendimiento para ácido butírico
- $Y_{Ac_2} = 0.5$  = Yield coefficient for butyrate = Coeficiente de rendimiento para ácido acético
- $Y_{CH_4} = 142$  = Yield coefficient for butyrate = Coeficiente de rendimiento para metano  $[\frac{dm^3}{g}]$

Al igual que en biorreactor 1, se necesitan las tasas de crecimiento específicas de todas las poblaciones es decir de las bacterias degradantes de los tres ácidos grasos volátiles (ácido propiónico, ácido butírico y acético) como funciones tipo Monod, las ecuaciones 17, 18 y 19

$$u_{Pr} = \frac{\mu_{Prmax} Pr_2}{K_{S_{Pr}} + Pr_2} \quad [Ec. 17]$$

$$u_{But} = \frac{\mu_{Butmax} But_2}{K_{S_{but}} + But_2} \quad [Ec. 18]$$

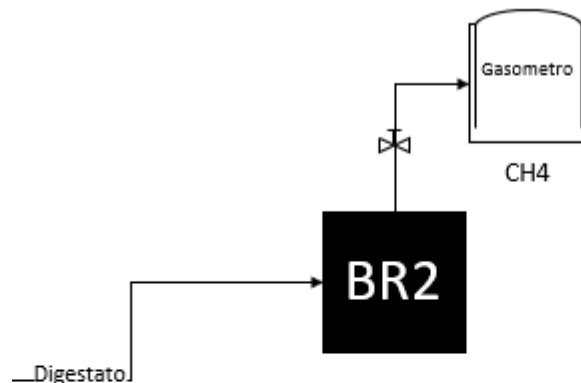
$$u_{Ac} = \frac{\mu_{Acmax} Ac_2}{K_{S_{Ac}} + Ac_2} \quad [Ec. 19]$$

Donde,

- Model parameters = Parámetros del modelo
- Coeficientes  $[h^{-1}]$

- $\mu_{1Prmax} = 0.05 [h^{-1}]$
- $\mu_{1Butmax} = 0.05 [h^{-1}]$
- $\mu_{1Acmax} = 0.025 [h^{-1}]$
- $K_{SPr} = 0.22 =$  Saturation coefficient for propionate = Coeficiente de saturación de ácido propiónico  $[\frac{g}{dm^3}]$
- $K_{SBut} = 0.22 =$  Saturation coefficient for butyrate = Coeficiente de saturación para ácido butírico  $[\frac{g}{dm^3}]$
- $K_{SAc} = 0.8 =$  Saturation coefficient for acetate = Coeficiente de saturación para ácido acético  $[\frac{g}{dm^3}]$

### 3.3.3.d Resolución Biorreactor 2 (BR2).



#### BR2

Se desarrollan las ecuaciones 9 a la 14, con ayuda de las ecuaciones 16, 17 y 18, se obtiene el resultado de la ecuación 15 referente al flujo de metano del gasómetro. Los primeros compuestos intermedios, ácido propiónico y butírico reaccionan, se crea y reacciona el último de estos compuestos intermedios, el ácido acético que reacciona con las bacterias acetogénicas y metanogénicas produciendo metano y trazas como el dióxido de carbono y vapor de agua

**Nota.** Se presenta el diagrama de proceso para el biorreactor 2, con sus respectivas entradas y salidas.



La ecuación 10 a 15 se resuelven simultáneamente con ayuda del solver del software de Octave, utilizando la ecuaciones 17, 18 y 19, que son de tipo Monod y hacen referencia a la tasa de crecimiento específica de bacterias, una vez resueltas, los resultados de las variables  $\mu_{Ac} Y_{CH_4} X_{Ac}$  se remplazan en la ecuación 16 para encontrar el valor de  $Q_{CH_4}$  (caudal producido de metano), que es el flujo que ingresa al gasómetro de metano por la parte superior del biorreactor 2 (BR2), como se observa en la **figura 36**.

La ecuación 9 a 14 se resuelven simultáneamente con ayuda del solver del software de Octave, estas ecuaciones hacen referencia a la concentración que entra al reactor de los compuestos intermedios como el ácido propiónico, el ácido butírico y el ácido acético ( $Pr_2, But_2, Ac_2$  respectivamente), por otro lado están las concentraciones de las bacterias que degradan los compuestos intermedios como el ácido propiónico, el ácido butírico y el ácido acético y están representados como  $X_{Pr}, X_{But}, X_{Ac}$  respectivamente, estas ecuaciones depende de ciertos valores que se obtiene en el primer grupo de ecuaciones del primer biorreactor (BR1), como se muestra en la **tabla 14**. Para resolver las ecuaciones se necesita fijar el valor de la tasa de dilución  $D_2$ , esta variable se modifican conforme se desea observar la variación del flujo de metano ( $Q_{CH_4}$ ). Por otro lado las ecuaciones 17, 18 y 19 que hacen referencia a la cinética tipo Monod y a la tasa de crecimiento específica de las bacterias, estas se necesitan para resolver las ecuaciones 10,11,12,13,14,15 y 16, estas depende la concentración de los compuestos intermedios como el ácido propiónico, el ácido butírico y el ácido acético ( $Pr_2, But_2, Ac_2$  respectivamente) y ) y de las constantes referentes al coeficiente de saturación de los ácidos intermedios. Una vez resueltas las ecuaciones 10 a 15, los resultados de las variables  $\mu_{Ac}$  y  $X_{Ac}$  y con el valor de la constante  $Y_{CH_4}$  se obtiene el resultado de la ecuación 16 (caudal producido de metano) que hace referencia a  $Q_{CH_4}$  es decir flujo gaseoso de salida por la parte superior del biorreactor 2 al gasómetro de metano como se observa en la **figura 36**.

**Tabla 14***Variables de las ecuaciones del BR2- Parte 1*

VARIABLES	SIGNIFICADO	VALOR	UNIDADES	ESTADO
$Pr_1$	Coeficiente de rendimiento para ácido propiónico	-	$[\frac{g}{dm^3}]$	Valor hallado en el BR1
$But_1$	Concentración de ácido butírico	-	$[\frac{g}{dm^3}]$	Valor a hallar
$Ac_1$	Concentración de ácido acético	-	$[\frac{g}{dm^3}]$	Valor hallado en el BR1

**Nota.** Se presentan todas las variables que se utilizan en las ecuaciones y en el biorreactor 2.

**Tabla 15***Variables de las ecuaciones del BR2- Parte 2*

$D_2$	Tasas de dilución	-	$[h^{-1}]$	Variable
$Y_{Pr2}$	Coeficiente de rendimiento para ácido propiónico	1.5		Constante
$Pr_2$	Concentración de ácido propiónico	-	$[\frac{g}{dm^3}]$	Valor a hallar
$\mu_{But}$	Tasa de crecimiento específico de bacterias metanogénicas	-	$h^{-1}]$	Valor a hallar. Ec auxiliar

$X_{But}$	Concentración de bacterias degradantes de ácido butírico	-	$[\frac{g}{dm^3}]$	Valor a hallar
$Y_{But2}$	Coeficiente de rendimiento para ácido butírico	1.5	-	Constante
$\mu_{Ac}$	Tasa de crecimiento específico de bacterias metanogénicas	-	$[h^{-1}]$	Valor a hallar. Ec auxiliar
$Y_{Ac2}$	Coeficiente de rendimiento para ácido acético	0.5		Constante

**Nota.** Se presentan todas las variables que se utilizan en las ecuaciones y en el biorreactor 1.

**Tabla 16**

*Variables de las ecuaciones del BR2- Parte 3*

$X_{Ac}$	<b>Concentración de bacterias metanogénicas</b>	-	$[\frac{g}{dm^3}]$	<b>Valor a hallar</b>
$Q_{CH4}$	Caudal de metano	-	$[\frac{g}{dm^3}]$	Valor a hallar
$Y_{CH4}$	Coeficiente de rendimiento para metano	142	$[\frac{dm^3}{g}]$	Constante
$\mu_{Prmax}$	-	0.05	$[h^{-1}]$	Constante de Ec. auxiliar
$\mu_{Butmax}$	-	0.05	$[h^{-1}]$	Constante de Ec. auxiliar
$\mu_{Acmax}$	-	0.25	$[h^{-1}]$	Constante de Ec. auxiliar

$K_{Spr}$	Coeficiente de saturación de ácido propiónico	0.22	$[\frac{g}{dm^3}]$	Constante de Ec. auxiliar
$K_{Sbut}$	Coeficiente de saturación para ácido butírico	0.22	$[\frac{g}{dm^3}]$	Constante de Ec. auxiliar
$K_{SAc}$	Coeficiente de saturación para ácido acético	0.8	$[\frac{g}{dm^3}]$	Constante de Ec. auxiliar

**Nota.** Se presentan todas las variables que se utilizan en las ecuaciones y en el biorreactor 2.

3.3.3.e Resolución simultanea de biorreactor 1 y 2. Para desarrollar y dar solución al modelo matemático presentado anteriormente es necesario analizar dos datos, el primero es conocer el porcentaje de celulosa que contiene la biomasa a utilizar en este caso la pulpa de café, según bibliografía varía entre 17 y 18  $\frac{g}{L}$  [11]. Por otro lado, se debe analizar la tasa de dilución conocida como  $D_1$  y  $D_2$  que dependen de la alimentación del proceso y del volumen del reactor, como se muestra en la ecuación 20, también depende indirectamente de la entrada de celulosa. Transformándola se convierte en la ecuación 21 y se crea una nueva variable llamada  $\gamma$  que hace referencia a la proporción y relación entre los volúmenes de los biorreactores 1 y 2.

$$D_1 = \frac{F}{V_1} \quad [Ec. 20]$$

$$V_2 = \frac{D_1}{D_2} V_1 = \gamma V_1$$

$$\gamma = \frac{V_2}{V_1} = \frac{D_1}{D_2} \quad [Ec. 21]$$

La ecuación 20 es vital para desarrollar la mayoría de ecuaciones anteriores, teniendo en cuenta la proporción entre las tasas de dilución 1 y 2 dependerán los resultados del proyecto. Conociendo que las reacciones biológicas en el primer biorreactor son más rápidas, se puede intuir que las velocidades de reacción son mayores que las del BR2, esto se conoce por el metabolismo de las bacterias que se utilizan en los reactores, según [43] existe una relación llamada  $\gamma$ , cuyo valor ronda entre 26 a 29, según la

celulosa que posea la biomasa, utilizando el software Octave se desarrollaron todas las ecuaciones, sin embargo no se obtuvo producción de metano en el proceso, a pesar de que el flujo de alimentación de celulosa estaba en el rango de [43].

Por otro lado, utilizando la ecuación 20 se puede obtener el resultado del volumen del biorreactor 1 (BR1), este cálculo se desarrolla más adelante.

### **3.3.4 Resultados**

Una vez se resolvieron las ecuaciones se graficaron los resultados en las gráficas 1 a 8. En las gráficas se observan dos tendencias, la primera es la rotulada con “e” que hace referencia a los puntos que se obtiene en [43], estos puntos se obtuvieron con ayuda del programa IM2GRAPH, inicialmente se sube como imagen la gráfica que se desea leer al programa, posteriormente se definen los ejes “X” y “Y” según corresponda la gráfica, en el programa y por último, el cursor se ubica en el punto de la gráfica que se desea leer y el programa arroja los valores aproximados, por cada grafica se tomaron alrededor de 15 a 20 puntos para tener una mejor tendencia.

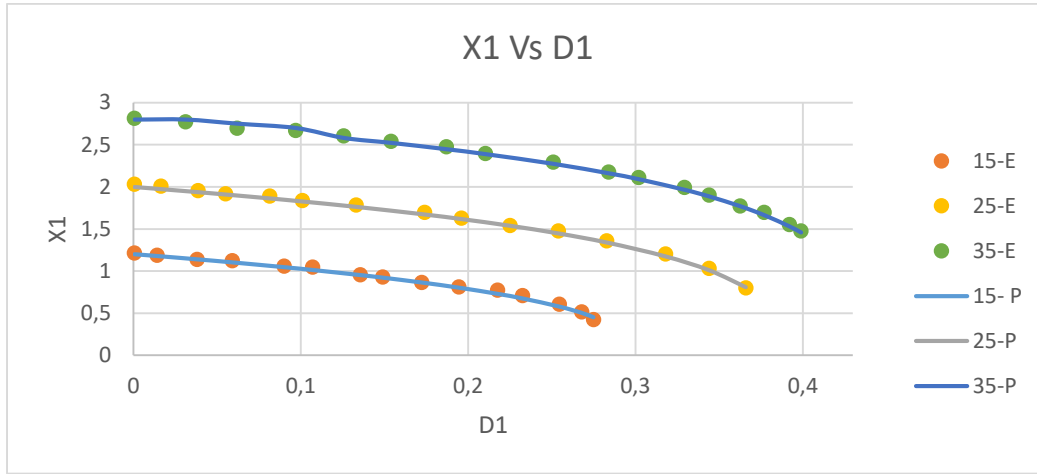
Por otro lado, en las grafica se encuentra otra rotulación “P”, esta hace referencia a los resultados propios de este proyecto.

A continuación se presentan los resultados graficados de las variables  $X_1$  [ $\frac{g}{dm^3}$ ],  $D_1$  [ $h^{-1}$ ],  $S_0$  [ $\frac{g}{dm^3}$ ] y  $Q_{H2}$  [ $\frac{g}{dm^3}$ ] correspondientes a la Ec. 1, 3 y 7 respectivamente.

**Nota:** Todas las gráficas se desarrollan a diferentes concentraciones de celulosa inicial, 15, 25 y 35 g/L, ya que son las concentraciones utilizadas en [43], con el fin de tener un mejor punto de comparación visible en las gráficas, además se incluye la concentración de 17 g/L, que hace referencia a la que contiene la pulpa de café

**Figura 27**

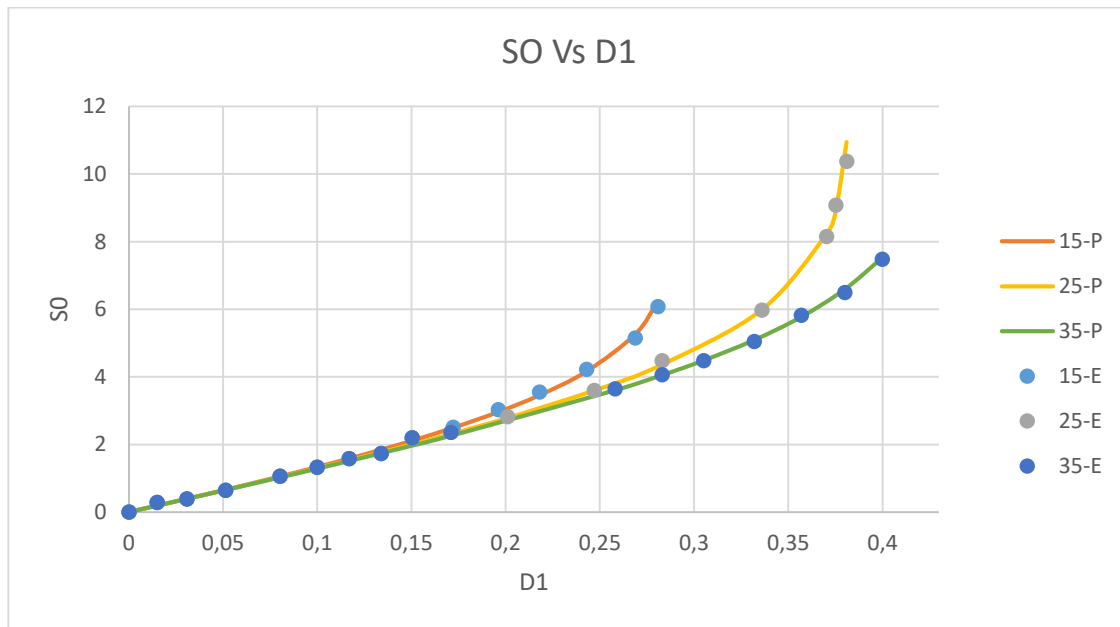
Concentración de bacterias acetogénicas en el reactor BR1 Vs Tasa de Dilución  $D_1$ , a diferentes concentraciones de celulosa inicial



**Nota.**  $X_1$  = Acidogenic bacteria concentration = Concentración de bacterias acidogénicas [ $\frac{g}{dm^3}$ ].  $D_1$  = Dilution rates = Tasas de dilución [ $h^{-1}$ ]

**Figura 28**

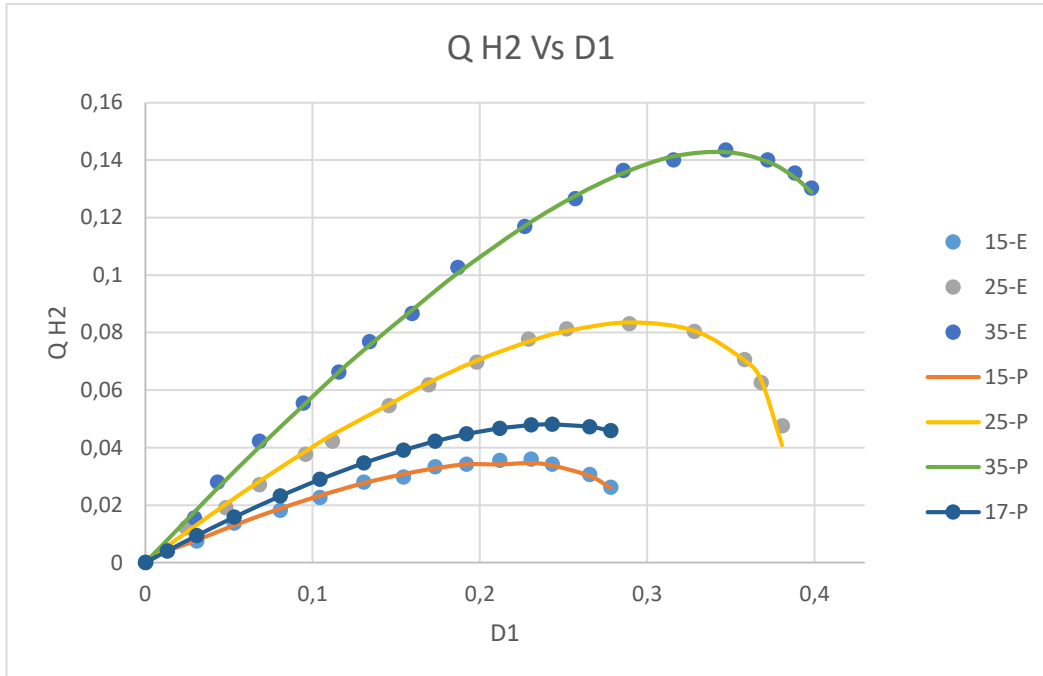
Concentración de celulosa en el reactor BR1 Vs Tasa de Dilución  $D_1$ , a diferentes concentraciones de celulosa inicial



**Nota.**  $D_1$  = Dilution rates = Tasas de dilución [ $h^{-1}$ ].  $S_0$  = Cellulose concentration = Concentración de celulosa [ $\frac{g}{dm^3}$ ]

**Figura 29**

*Tasa de flujo de Hidrógeno producida en el reactor BR1 Vs Tasa de Dilución  $D_1$ , a diferentes concentraciones de celulosa inicial*

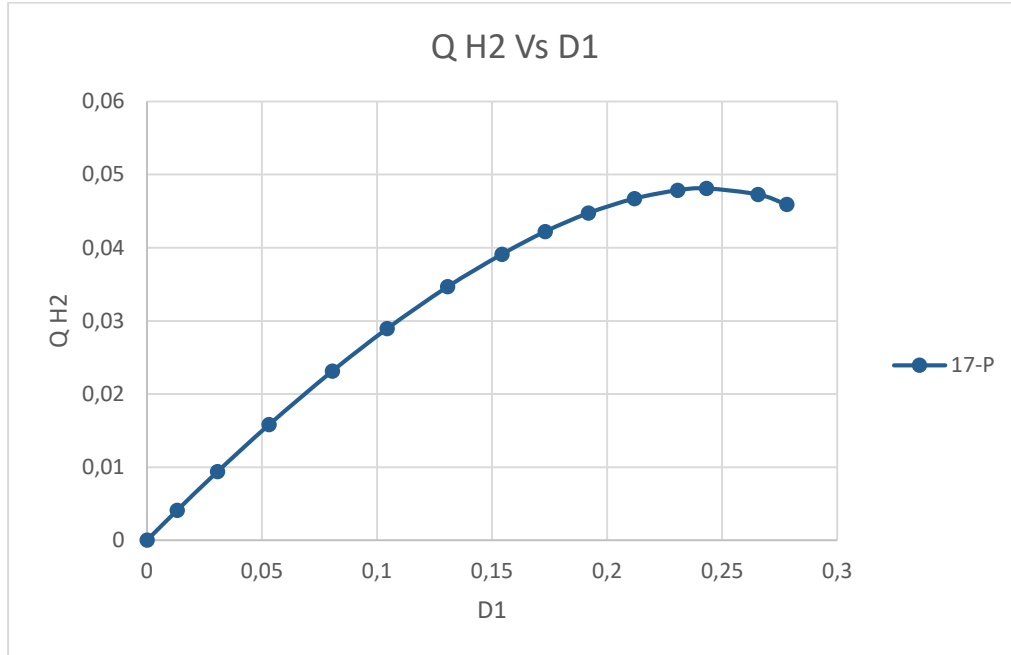


**Nota.** Nota:  $D_1$  = Dilution rates = Tasas de dilución [ $h^{-1}$ ].  $Q_{H_2}$  = Hydrogen flow rate = Caudal de hidrógeno [ $\frac{g}{dm^3}$ ]

Como se puede observar en las gráficas 9 a la 11 la producción de los compuestos intermedios y de Hidrógeno en el primer reactor (BR1) depende de la concentración inicial de celulosa que ingrese al biorreactor, entre más alta la concentración de celulosa más alta la producción. Por otro lado se evidencia que después de 0,4 en la tasa de dilución ( $D_1$ ), en el eje x de todas las gráficas, las concentraciones y los resultados comienzan a disminuir esto se debe a que las concentraciones comienzan a diluirse y pierden capacidad de reacción.

**Figura 30**

*Tasa de flujo de Hidrógeno producida en el reactor BR1 Vs Tasa de Dilución D1 con una concentración de 17g/L de celulosa inicial equivalente a la que contiene la pulpa de café*



**Nota.** Nota:  $D_1$  = Dilution rates = Tasas de dilución [ $h^{-1}$ ].  $Q_{H_2}$  = Hydrogen flow rate = Caudal de hidrógeno [ $\frac{g}{dm^3}$ ]

La pulpa de café al tener una concentración inicial de celulosa de 17g/L y con una tasa de dilución máxima de 25 tiene una producción máxima de Hidrógeno de 0,049 L/h

## BR2

En el segundo biorreactor los resultados no fueron parecidos a los del artículo, se realizaron varias simulaciones variando  $\gamma$  sin embargo no fue posible encontrar los valores. A continuación, se presentan los resultados, en la columna experimental se encuentran los valores encontrados con ayuda de la aplicación IM2GRAPH y en la columna con valores propios se encuentran los valores hallados con el programa desarrollado en Octave.



**Tabla 17**

Concentración de bacterias degradadoras de ácido propiónico en el reactor BR2 Vs Tasa de Dilución D2, con concentración inicial de 15L/h

$S_0^{in}$	$D_1$	$D_2$	$X_{Pr}$ TEORICO (P)	$X_{Pr}$ EXPERIMENTAL
15	0,0040392	0,00015	-0,0014456	0,2539
15	0,0255816	0,00097	4,85E-19	0,25062
15	0,0792	0,003	-7,48E-11	0,2373
15	0,126456	0,00479	-4,36E-05	0,2207
15	0,17424	0,0066	-2,39E-04	0,2074
15	0,2194632	0,00831	0,1926	0,1908
15	0,27192	0,0103	0,08451	0,1777
15	0,32472	0,0123	2,06E-03	0,151
15	0,359568	0,01362	2,01E-04	0,1278
15	0,38016	0,0144	-0,1335	0,111
15	0,4356	0,0165	-0,1625	0,0979

**Nota.**  $D_2$  = Dilution rates = Tasas de dilución [ $h^{-1}$ ].  $X_{Pr}$  = Propionate degrading bacteria concentration = Concentración de bacterias degradantes de ácido propiónico [ $\frac{g}{dm^3}$ ]

Únicamente existen tres valores que son razonables y tienen concordancia con los resultados del artículo [43], que son los que tienen una tasa de dilución de 0,008 a 0,01.

**Tabla 18**

Concentración de bacterias degradadoras de ácido propiónico en el reactor BR2 Vs Tasa de Dilución D2, con concentración inicial de 25L/h

$S_0^{in}$	$D_1$	$D_2$	$X_{Pr}$ TEORICO (P)	$X_{Pr}$ EXPERIMENTAL
15	25	0,0066	0,00025	-1,07E-07
15	25	0,044352	0,00168	-3,40E-16
15	25	0,100848	0,00382	-4,42E-09
15	25	0,13596	0,00515	-4,66E-08
15	25	0,198	0,0075	-1,00E-09
15	25	0,238392	0,00903	0,4628
15	25	0,3165	0,011989	0,3188
15	25	0,378312	0,01433	0,08531

15	25	0,448272	0,01698	-0,1697
15	25	0,505032	0,01913	2,26E-14
15	25	0,577632	0,02188	-0,256

**Nota.**  $D_2$  = Dilution rates = Tasas de dilución [ $h^{-1}$ ].  $X_{Pr}$  = Propionate degrading bacteria concentration = Concentración de bacterias degradantes de ácido propiónico [ $\frac{g}{dm^3}$ ]

Únicamente existen tres valores que son razonables y tienen concordancia con los resultados del artículo [43], que son los que tienen una tasa de dilución de 0,23 a 0,37

**Tabla 19**

*Concentración de bacterias degradadoras de ácido propiónico en el reactor BR2 Vs Tasa de Dilución  $D_2$ , con concentración inicial de 35L/h*

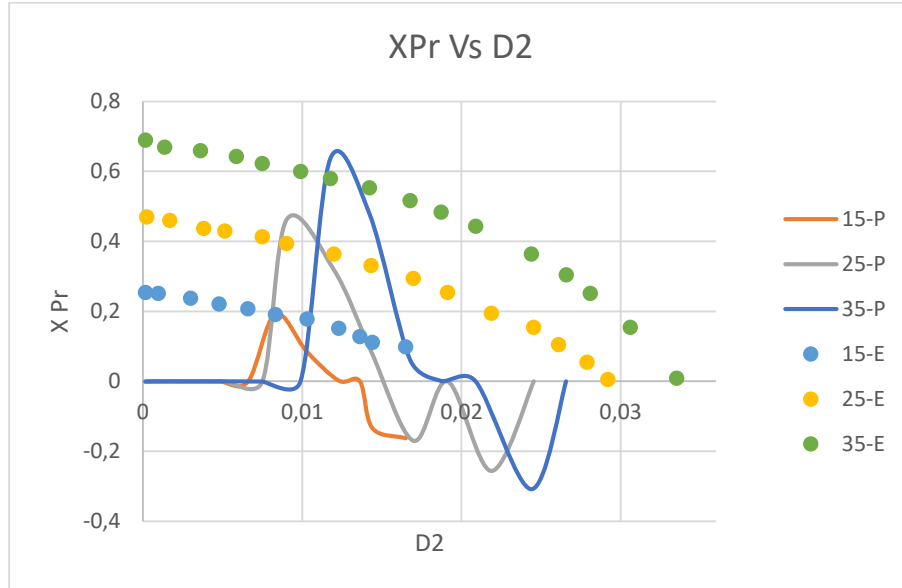
$S_0^{in}$	$D_1$	$D_2$	$X_{Pr}$ TEORICO (P)	$X_{Pr}$ EXPERIMENTAL
35	0,0040	0,0002	-3,97E-09	0,6887
35	0,0358255	0,0014	-3,41E-11	0,6688
35	0,0947153	0,0036	-2,48E-07	0,6589
35	0,153239	0,0059	-6,81E-07	0,6423
35	0,196125	0,0075	-4,18E-04	0,6224
35	0,258885	0,0099	-1,12E-05	0,5991
35	0,308047	0,0118	0,6373	0,5792
35	0,3721145	0,0142	0,4787	0,5526
35	0,438797	0,0168	0,0619	0,5161
35	0,489528	0,0187	1,43E-03	0,4829
35	0,546535	0,0209	1,06E-11	0,44315

**Nota.**  $D_2$  = Dilution rates = Tasas de dilución [ $h^{-1}$ ].  $X_{Pr}$  = Propionate degrading bacteria concentration = Concentración de bacterias degradantes de ácido propiónico [ $\frac{g}{dm^3}$ ]

Únicamente existen tres valores que son razonables y tienen concordancia con los resultados del artículo [43], que son los que tienen una tasa de dilución de 0,011 a 0,016

**Figura 31**

*Concentración de bacterias degradadoras de ácido propiónico en el reactor BR2 Vs Tasa de Dilución D2, con diferentes concentraciones iniciales*



**Nota.**  $D_2$  = Dilution rates = Tasas de dilución [ $h^{-1}$ ].  $X_{Pr}$  = Propionate degrading bacteria concentration = Concentración de bacterias degradantes de ácido propiónico [ $\frac{g}{dm^3}$ ].

Respecto a las variables referentes a la concentración de bacterias degradadoras de ácido propiónico se observa un pico en una tasa de dilución dependiendo de la entrada de celulosa inicial.

**Tabla 20**

*Concentración de bacterias metanogénicas Vs Tasa de Dilución D2, con concentración inicial de 15L/h*

$S_0^{in}$	$D_1$	$D_2$	$X_{A_c}$ TEORICO (P)	$X_{A_c}$ EXPERIMENTAL
15	0,01538	0,00058	0,604	2,02E-21
15	0,0238656	0,0009	0,5677	4,11E-21
15	0,049632	0,00188	0,5384	2,11E-22
15	0,070224	0,00266	0,5238	-8,60E-21
15	0,09504	0,0036	0,4945	-9,17E-22

15	0,123288	0,00467	0,4871	5,61E-21
15	0,15312	0,0058	0,4139	1,99E-20
15	0,175296	0,00664	0,406	5,01E-21
15	0,2107776	0,00798	3,63E-01	8,95E-21
15	0,2376	0,009	3,19E-01	1,93E-20
15	0,26664	0,0101	2,53E-01	-8,27E-21

**Nota.**  $D_2$  = Dilution rates = Tasas de dilución [ $h^{-1}$ ].  $X_{Ac}$  = Methanogenic bacteria concentration = Concentración de bacterias metanogénicas [ $\frac{g}{dm^3}$ ]

No se produce en ningún momento una concentración de bacterias metanogénicas para esta entrada de celulosa inicial

**Tabla 21**

*Concentración de bacterias metanogénicas Vs Tasa de Dilución  $D_2$ , con concentración inicial de 25L /h*

$S_0^{in}$	$D_1$	$D_2$	$X_{Ac}$ TEORICO (P)	$X_{Ac}$ EXPERIMENTAL
25	0,00475	0,00018	1,065	-5,93E-22
25	0,02249	0,000852	1,0512	1,12E-21
25	0,05251	0,001989	1,0293	-7,45E-21
25	0,07418	0,00281	1,0073	-5,58E-22
25	0,10296	0,0039	0,9633	-1,76E-21
25	0,13966	0,00529	0,9276	-1,42E-20
25	0,16896	6,40E-03	0,8974	1,24E-22
25	0,21463	8,13E-03	0,8315	1,22E-21
25	0,24489	9,28E-03	0,7728	-2,12E-20
25	0,27984	1,06E-02	0,7069	-3,04E-20
25	0,33792	0,0128	0,5677	9,22E-21

**Nota.**  $D_2$  = Dilution rates = Tasas de dilución [ $h^{-1}$ ].  $X_{Ac}$  = Methanogenic bacteria concentration = Concentración de bacterias metanogénicas [ $\frac{g}{dm^3}$ ]

No se produce en ningún momento una concentración de bacterias metanogénicas para esta entrada de celulosa inicial

**Tabla 22**

Concentración de bacterias metanogénicas Vs Tasa de Dilución  $D_2$ , con concentración inicial de 35L /h

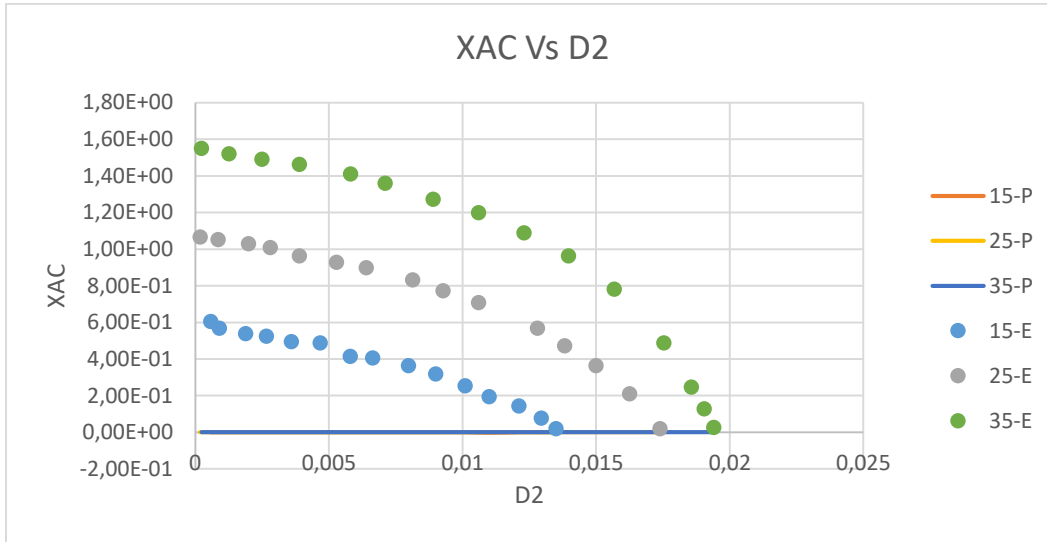
$S_0^{in}$	$D_1$	$D_2$	$X_{Ac}$ TEORICO (P)	$X_{Ac}$ EXPERIMENTAL
35	0,006080	0,0002	1,5494	8,25E-14
35	0,03311	0,0013	1,5201	6,90E-22
35	0,065375	0,0025	1,4908	-1,79E-21
35	0,101985	0,0039	1,4615	-1,28E-19
35	0,1519315	0,0058	1,4102	-8,13E-21
35	0,185665	0,0071	1,3589	-8,13E-21
35	0,232735	0,0089	1,271	2,46E-20
35	0,27719	0,0106	1,1978	-4,44E-19
35	0,321645	0,0123	1,0879	2,86E-20
35	0,3653155	0,014	9,63E-01	-2,79E-19
35	0,410032	0,0157	0,7802	1,87E-19

**Nota.**  $D_2$  = Dilution rates = Tasas de dilución [ $h^{-1}$ ].  $X_{Ac}$  = Methanogenic bacteria concentration = Concentración de bacterias metanogénicas [ $\frac{g}{dm^3}$ ]

No se produce en ningún momento una concentración de bacterias metanogénicas para esta entrada de celulosa inicial

**Figura 32**

*Concentración de bacterias metanogénicas Vs Tasa de Dilución D2, con diferentes concentraciones iniciales*



**Nota.**  $D_2$  = Dilution rates = Tasas de dilución [ $h^{-1}$ ].  $X_{Ac}$  = Methanogenic bacteria concentration = Concentración de bacterias metanogénicas [ $\frac{g}{dm^3}$ ]

No se produce en ningún momento una concentración de bacterias metanogénicas para ninguna de los flujos de celulosa inicial.

**Tabla 23**

*Concentración de bacterias metanogénicas Vs Tasa de Dilución D2, con concentración inicial de 15L /h*

$S_0^{in}$	$D_1$	$D_2$	$Ac_2$ TEORICO (P)	$Ac_2$ EXPERIMENTAL
15	0,0066264	0,00025	1,6453	1,17
15	0,04356	0,00165	1,5459	1,1702
15	0,101904	0,00386	1,3709	1,1418
15	0,133848	0,00507	1,2626	1,113
15	0,2056032	0,00779	0,9642	1,0992
15	0,26664	0,0101	0,6368	1,0709
15	0,34848	0,0132	-0,1972	1,0141
15	0,417648	0,01582	-0,1016	0,9716
15	0,52008	0,0197	1,01E-07	0,8865

<b>15</b>	0,57816	0,0219	-2,65E-07	0,8297
<b>15</b>	0,67056	0,0254	1,62E-09	0,7163

**Nota.**  $D_2$  = Dilution rates = Tasas de dilución [ $h^{-1}$ ].  $Ac_2$  = Acetate concentration = 2 Concentración de ácido acético  $\frac{g}{dm^3}$

Respecto a concentración de ácido acético, no existe un buen acercamiento a los resultados de [43], aunque existen puntos comunes.

**Tabla 24**

*Concentración de bacterias metanogénicas Vs Tasa de Dilución  $D_2$ , con concentración inicial de 25L /h*

$S_0^{in}$	$D_1$	$D_2$	$Ac_2$ TEORICO (P)	$Ac_2$ EXPERIMENTAL
<b>25</b>	0,00927	0,000351	2,7455	2,1347
<b>25</b>	0,06758	0,00256	2,5868	2,1063
<b>25</b>	0,15761	0,00597	2,2958	2,0638
<b>25</b>	0,25072	0,009497	1,8927	2,0212
<b>25</b>	0,34346	0,01301	1,3787	1,9645
<b>25</b>	0,43824	0,0166	-0,382	1,92199
<b>25</b>	0,55704	0,0211	-1,35E-06	1,8368
<b>25</b>	0,63624	0,0241	-8,94E-07	1,7234
<b>25</b>	0,72811	0,02758	-7,30E-06	1,6099
<b>25</b>	0,81576	0,0309	-2,73E-09	1,4397
<b>25</b>	0,88202	0,03341		1,2978

**Nota.**  $D_2$  = Dilution rates = Tasas de dilución [ $h^{-1}$ ].  $Ac_2$  = Acetate concentration = 2 Concentración de ácido acético  $\frac{g}{dm^3}$

Respecto a concentración de ácido acético, no existe un buen acercamiento a los resultados de [43], aunque existen puntos comunes.

**Tabla 25**

*Concentración de bacterias metanogénicas Vs Tasa de Dilución D2, con concentración inicial de 35L /h*

$S_0^{in}$	$D_1$	$D_2$	$Ac_2$ <b>TEORICO (P)</b>	$Ac_2$ <b>EXPERIMENTAL</b>
<b>35</b>	0,003941	0,0002	3,8686	3,12766
<b>35</b>	0,04861	0,0019	3,7491	3,0992
<b>35</b>	0,122905	0,0047	3,5266	3,0709
<b>35</b>	0,200832	0,0077	3,2445	3,0141
<b>35</b>	0,279805	0,0107	2,868	3
<b>35</b>	0,363485	0,0139	2,5748	2,9574
<b>35</b>	0,436705	0,0167	0,6988	2,8865
<b>35</b>	0,541305	0,0207	-0,3823	2,787
<b>35</b>	0,640675	0,0245	-0,2	2,687
<b>35</b>	0,776655	0,0297	1,11E-05	2,4609
<b>35</b>	0,85249	0,0326		2,2907

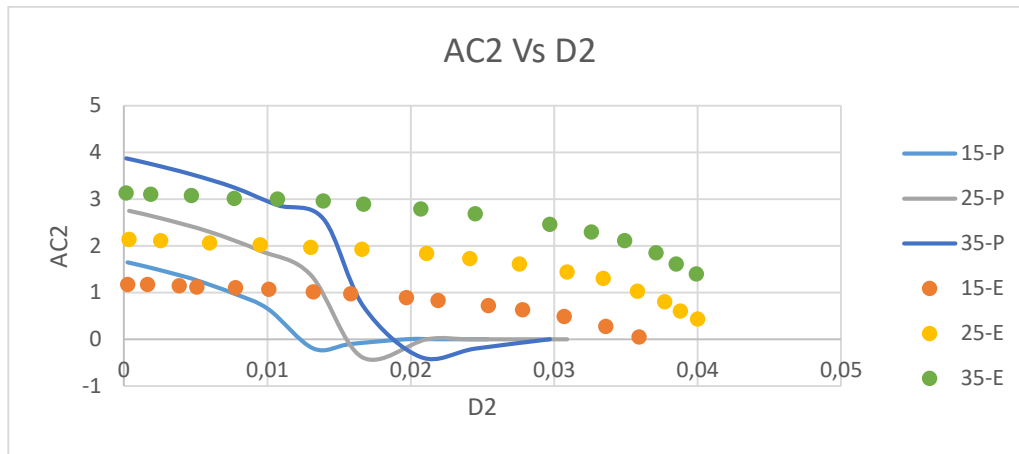
**Nota.**  $D_2$  = Dilution rates = Tasas de dilución [ $h^{-1}$ ].  $Ac_2$  = Acetate concentration = 2 Concentración de ácido acético  $\frac{g}{dm^3}$

Respecto a concentración de ácido acético, no existe un buen acercamiento a los resultados de [43], aunque existen puntos comunes.



**Figura 33**

*Concentración de ácido acético Vs Tasa de Dilución D2, con diferentes concentraciones*



**Nota.**  $D_2$  = Dilution rates = Tasas de dilución [ $h^{-1}$ ].  $Ac_2$  = Acetate concentration = 2  
Concentración de ácido acético [ $\frac{g}{dm^3}$ ]

Como se observa en la gráfica 15 después de 0,013 de tasa de dilución, la concentración del ácido acético comienza a disminuir drásticamente, al igual que las variables del BR1.

**Tabla 26**

*Methane flow rate = Caudal de metano Vs Tasa de Dilución D2, con concentración inicial de 15L /h*

$S_0^{in}$	$D_1$	$D_2$	$Q_{CH_4}$ TEORICO (P)	$Q_{CH_4}$ EXPERIMENTAL
15	0	0	0	0
15	0,0210672	0,0008	4,05E-22	0,00593
15	0,041448	0,00157	9,81553E-22	0,114
15	0,063096	0,00239	2,86E-20	0,1779
15	0,097152	0,00368	-2,78E-23	0,25091
15	0,124344	0,00471	-3,44E-20	0,3239
15	0,151536	0,00574	1,29E-19	0,3786
15	0,19272	0,0073	-2,96E-19	0,3968
15	0,2238456	0,00848	-1,91E-20	0,406
15	0,261888	0,00992	8,77E-20	0,3786
15	0,2904	0,011	2,79E-20	0,3239

**Nota.**  $D_2$  = Dilution rates = Tasas de dilución [ $h^{-1}$ ].  $Q_{CH_4}$  = Methane flow rate = Caudal de metano [ $\frac{g}{dm^3}$ ]

No se produce en ningún momento caudal o flujo de metano, esto es debido a que la concentración de bacterias metanogénicas para este flujo de alimentación de celulosa existe.

**Tabla 27**

*Concentración de bacterias metanogénicas Vs Tasa de Dilución D2, con concentración inicial de 18L /h*

$S_0^{in}$	$D_1$	$D_2$	$Q_{CH_4}$ TEORICO (P)
18	0,00000	0	0
18	0,02107	0,000798	7,35E-22
18	0,04145	0,00157	4,75E-22
18	0,06310	0,00239	6,30E-21
18	0,09715	0,00368	2,46E-19
18	0,12434	0,00471	1,42E-20

<b>18</b>	0,15154	0,00574	1,50E-20
<b>18</b>	0,19272	0,0073	2,05E-21
<b>18</b>	0,22385	0,008479	3,16E-19
<b>18</b>	0,26189	0,00992	-6,30E-21
<b>18</b>	0,29040	0,011	4,03E-19

**Nota.**  $D_2$  = Dilution rates = Tasas de dilución [ $h^{-1}$ ].  $Ac_2$  = Acetate concentration = 2 Concentración de ácido acético [ $\frac{g}{dm^3}$ ]

No se produce en ningún momento caudal o flujo de metano, esto es debido a que la concentración de bacterias metanogénicas para este flujo de alimentación de celulosa existe.

**Tabla 28**

*Concentración de bacterias metanogénicas Vs Tasa de Dilución  $D_2$ , con concentración inicial de 25L /h*

$S_0^{in}$	$D_1$	$D_2$	$Q_{CH_4}$ <b>TEORICO (P)</b>	$Q_{CH_4}$ <b>EXPERIMENTAL</b>
<b>25</b>	0	0	0	0
<b>25</b>	0,01973	0,000747	-1,09E-21	0,114
<b>25</b>	0,04409	0,00167	7,24E-20	0,2509
<b>25</b>	0,066	0,0025	-9,90E-22	0,3512
<b>25</b>	0,08184	0,0031	2,86E-22	0,4607
<b>25</b>	0,132	0,005	-2,33E-20	0,688
<b>25</b>	0,16397	0,006211	2,22E-21	0,7892
<b>25</b>	0,20592	0,0078	-3,47E-20	0,926
<b>25</b>	0,24816	0,0094	1,25E-20	1,044
<b>25</b>	0,305448	0,01157	-1,66E-19	1,081
<b>25</b>	0,35112	0,0133	-1,27E-19	0,999

**Nota.**  $D_2$  = Dilution rates = Tasas de dilución [ $h^{-1}$ ].  $Ac_2$  = Acetate concentration = 2 Concentración de ácido acético [ $\frac{g}{dm^3}$ ]

No se produce en ningún momento caudal o flujo de metano, esto es debido a que la concentración de bacterias metanogénicas para este flujo de alimentación de celulosa existe.

**Tabla 29**

Concentración de bacterias metanogénicas Vs Tasa de Dilución  $D_2$ , con concentración inicial de 35L /h

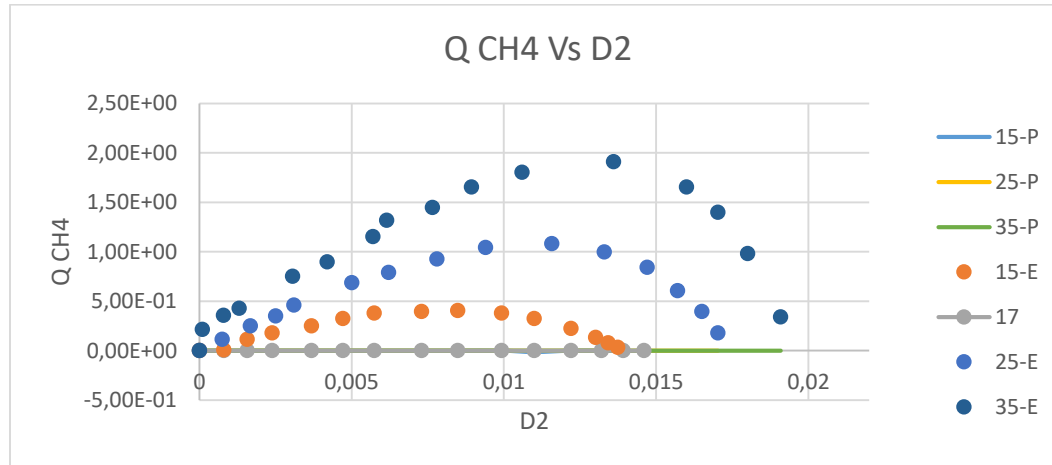
$S_0^{in}$	$D_1$	$D_2$	$Q_{CH_4}$ TEORICO (P)	$Q_{CH_4}$ EXPERIMENTAL
35	0	0	0	0
35	0,002615	0,0001	-6,43E-22	0,2144
35	0,0206585	0,0008	-2,71E-21	0,35767
35	0,0342565	0,0013	-1,02E-20	0,4274
35	0,080019	0,0031	-1,22E-20	0,7523
35	0,10983	0,0042	-4,28E-21	0,898
35	0,149055	0,0057	-2,65E-21	1,1542
35	0,1608225	0,0062	2,92E-19	1,318
35	0,2001521	0,0077	1,56E-18	1,4461
35	0,233781	0,0089	2,33E-19	1,656
35	0,27719	0,0106	1,44E-19	1,802

**Nota.**  $D_2$  = Dilution rates = Tasas de dilución [ $h^{-1}$ ].  $Ac_2$  = Acetate concentration = 2 Concentración de ácido acético  $\frac{g}{dm^3}$

No se produce en ningún momento caudal o flujo de metano, esto es debido a que la concentración de bacterias metanogénicas para este flujo de alimentación de celulosa existe.

**Figura 34**

*Tasa de flujo de metano producida en el reactor BR2 Vs Tasa de Dilución  $D_2$  con una concentración de 17g/L de celulosa inicial equivalente a la que contiene la pulpa de café*

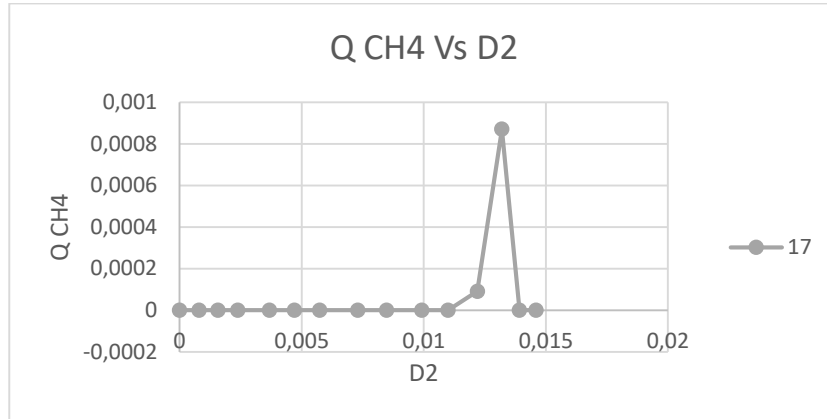


**Nota.**  $D_2$  = Dilution rates = Tasas de dilución [ $h^{-1}$ ].  $Q_{CH_4}$  = Methane flow rate = Caudal de metano [ $\frac{g}{dm^3}$ ]

No se produce en ningún momento caudal o flujo de metano, esto es debido a que la concentración de bacterias metanogénicas para este flujo de alimentación de celulosa existe.

### Figura 35

Tasa de flujo de metano producida en el reactor BR1 Vs Tasa de Dilución D1 con una concentración de 17g/L de celulosa inicial equivalente a la que contiene la pulpa de café



**Nota.**  $D_2$  = Dilution rates = Tasas de dilución [ $h^{-1}$ ].  $Q_{CH_4}$  = Methane flow rate = Caudal de metano

No se produce en ningún momento caudal o flujo de metano, esto es debido a que la concentración de bacterias metanogénicas para este flujo de alimentación de celulosa existe.

Como se observa en las gráficas 13 a la 17 y conociendo las ecuaciones todos los parámetros dependen de la relación que existe entre las tasas de dilución, el flujo de alimentación inicial de celulosa y la producción de metano, unas relaciones adecuadas entre estas tres variables permiten aumentar la producción de metano. Sin embargo, en este caso no se produjo flujo de metano, ya que no se desarrollan las bacterias metanogénicas en este proceso.

## 4 DISEÑO CONCEPTUAL

En este capítulo se desarrolla el diseño conceptual del proceso, se presenta el esquema del proceso con su respectivo diagrama de flujo básico, mostrando cada una de las operaciones unitarias necesarias para desarrollar el proyecto, enfatizando en las materias primas, las reacciones, la seguridad y en los sistemas de reacción y separación.

### 4.1 Diseño Conceptual

A continuación, se describe el diseño del proceso a escala conceptual, donde se define el diagrama básico del proceso, analizando su nivel de producción y por lo tanto el tipo de proceso, su etapa reactiva y de separación, analizando las materias primas y la seguridad de ellas, y por último si son necesarias. Todo esto con la ayuda de la metodología de cebolla de Douglas, que plantea una estrategia jerárquica que evoluciona por niveles en la que primero se diseñan los reactores, a los reactores los alimentan los reactivos que provienen de corrientes de alimentación fresca o recirculaciones o una mezcla de ambas, posterior a esto se desarrolla el sistema de separación, el sistema de intercambio térmico y por último los equipos de servicio, en este proyecto se delimita hasta la segunda fase de la metodología, el corazón del proceso el sistema reactivo, y se describen formas de separación para la purificación de los gases producidos.

#### 4.1.1 Seguridad y toxicidad de materias primas y productos

En este proceso las materias primas no son peligrosas ni tóxicas, el agua es una sustancia incolora, inodora, no tiene peligros asociados a la ingesta, inhalación o contacto, por otro lado. La pulpa de café es un subproducto orgánico del fruto del café no es tóxico ni peligroso y no tiene peligros asociados a la ingesta, inhalación o contacto. Respecto los productos principales como el hidrógeno y biometano hay unas consideraciones, el hidrógeno es un gas extremadamente inflamable se debe mantener alejado del calor y superficies calientes, de chispas, de llamas abiertas y otras fuentes de ignición, sin embargo, no es tóxico, pero puede actuar como asfixiante, puede ocasionar quemaduras por congelamiento. El metano es un alcano en forma de gas

altamente inflamable, puede formar mezclas explosivas con el aire se debe mantener alejado de fuentes de ignición, no es tóxico, pero puede ser asfixiante.

Por otro lado, existen trazas de subproductos que se generan en el proceso como el amoníaco, ácido sulfhídrico, dióxido de carbono y vapor de agua. El amoníaco es difícil de encender, en particular en espacios abiertos. En espacio confinado, las mezclas de amoníaco y aire dentro de ciertos límites (16-27%), pueden causar explosión si fueran encendidas. Una nube fría y densa de amoníaco puede deteriorar la visibilidad, por otro lado, el amoníaco es tóxico por inhalación, corrosivo en todas las partes del cuerpo y las salpicaduras líquidas pueden causar quemaduras severas. El ácido sulfhídrico o sulfuro de hidrógeno es un gas extremadamente inflamable, por lo que se debe mantener alejado de cualquier fuente de ignición, es mortal en caso de inhalación, puede causar quemaduras. El dióxido de carbono comprimido tiene peligro de explosión en caso de calentamiento, aunque no es tóxico, pero puede producir congelaciones y asfixia. Es importante resaltar que el almacenamiento de los productos debe ser en equipos de bronce apropiados para la presión y temperatura que se maneje, y siempre alejados de puntos calientes o fuentes de ignición, además de siempre contar con todos los equipos de protección personal.

#### **4.1.2 Química verde**

Los últimos años la comunidad científica se ha enfocado en el impacto que tienen los procesos industriales en el medio ambiente, por lo que en 1991 el químico Paul Anastas diseñó doce principios para la química verde, entre los cuales se destacan la prevención de residuos, economía del átomo, síntesis de sustancias químicas menos peligrosas, diseño de productos químicos más seguros, disolventes y auxiliares más seguros, diseño para la eficiencia energética, uso de materias primas renovables, reducir derivados, catálisis, diseño para la degradación, análisis en tiempo real para la prevención de la contaminación y química intrínsecamente más segura para la prevención de accidentes. En este proyecto se tiene en cuenta para su diseño: la prevención de residuos, la economía del átomo, el no uso de disolventes y el diseño para la eficiencia energética.



ya que se está utilizando un residuo agroindustrial que normalmente se dispone de manera inadecuada para producir energía, dicha producción energética sería útil en el mismo método de beneficiado húmedo del café donde se produce el subproducto, reduciendo costos en gastos energéticos.

#### **4.1.3 Reacciones de la digestión anaerobia**

En primera instancia es preciso establecer las reacciones que intervienen en las etapas para la digestión anaerobia, esto teniendo presente la composición de la pulpa de café.

4.1.3.a Fase hidrogénica y acidogénica. Como se ha mencionado previamente, en las etapas de hidrólisis y acidogénesis se producen moléculas más sencillas, dentro de las cuales destacan en el caso del hidrólisis, el ácido acético ( $C_2H_4O_2$ ), la ribosa ( $C_5H_{10}O_5$ ), la fructosa ( $C_6H_{12}O_6$ ) y trazas de gases como dióxido de carbono ( $CO_2$ ) y sulfuro de hidrógeno ( $H_2S$ ). En el proceso de la acidogénesis se obtienen como productos principalmente ácido acético ( $C_2H_4O_2$ ), oxígeno ( $O_2$ ) y agua ( $H_2O$ ). Como se observa en la **tabla 27**

**Tabla 30***Reacciones de las etapas de hidrólisis y acidogénesis.*

Hidrólisis				
No	Compuesto	Reacción	Avance de la reacción	Reactor
1	Celulosa	$(C_6H_{12}O_6)_n + H_2O \rightarrow n C_6H_{12}O_6$	0,4 ± 0,1	1
2	Hemicelulosa	$C_5H_8O_4 + H_2O \rightarrow 2,5 C_2H_4O_2$	0,5 ± 0,2	1
3	Hemicelulosa	$C_5H_8O_4 + H_2O \rightarrow C_5H_{10}O_5$	0,6 ± 0,0	1
4	Trioleína	$C_{57}H_{104}O_6 + 3 H_2O \rightarrow C_3H_6O_3 + 3 C_{18}H_{34}O_2$	0,5 ± 0,2	1
5	Keratina	$C_{13}H_{25}O_7N_3S + 6 H_2O \rightarrow 6,5 CO_2 + 6,5 CH_4 + 3H_3N + H_2S$	0,5 ± 0,2	1
Acidogénesis				
No	Compuesto	Reacción	Avance de la reacción	Reactor
6	Dextrosa	$C_6H_{12}O_6 + 0.1115 H_3N \rightarrow 0.1115 C_5H_7NO_2 + 0.744 C_2H_4O_2 + 0.5 C_3H_6O_2 + 0.4409 C_4H_8O_2 + 0.6909 CO_2 + 1.0254 H_2O$	0,4 ± 0,1	1
7	Glicerol	$C_3H_8O_3 + 0.4071 H_3N + 0.0291 CO_2 + 0.0005 H_2 \rightarrow 0.04071 C_5H_7NO_2 + 0.94185 C_3H_6O_2 + 1.09308 H_2O$	0,5 ± 0,1	1

**Nota.** La tabla expone las reacciones correspondientes para las dos primeras etapas de la digestión anaerobia. Tomado de: Moreno Clavijo, N., & Romero Jiménez, A. A. (2016). Evaluación de diferentes métodos para la transformación de la pulpa de café en abono orgánico en fincas cafeteras.

Durante estas dos primeras etapas también se presentan reacciones simultáneas de degradación, en las cuales los aminoácidos producidos por las fases de hidrólisis y acidogénesis, se reducen para producir ácido acético e hidrógeno, en cantidades considerables. En la **tabla 28** se describen las reacciones correspondientes a los aminoácidos presentes en el proceso de digestión anaerobia, de acuerdo con la composición de la pulpa de café.

**Tabla 31***Reacciones Aminoácidos*

No	Compuesto	Reacción	Avance de reacción	Reactor
8	Aspártico	$C_4H_7NO_4 + 2 H_2O \rightarrow C_2H_4O_2 + NH_3 + 2 CO_2 + 2 H_2$	$0.6 \pm 0.1$	1
9	Arginina	$C_6H_{14}N_4O_2 + 2 H_2O \rightarrow 2 C_2H_4O_2 + 4 NH_3 + 2 CO_2 + 3 H_2$	$0.5 \pm 0.1$	1
10	Valina	$C_5H_{11}NO_2 + 2 H_2O \rightarrow C_4H_8O_2 + NH_3 + CO_2 + 2 H_2$	$0.5 \pm 0.1$	1
11	Alanina	$C_3H_7NO_2 + 2 H_2O \rightarrow C_2H_4O_2 + NH_3 + CO_2 + 2 H_2$	$0.4 \pm 0.1$	1
12	Ácido glutámico	$C_5H_9NO_4 + 2 H_2O \rightarrow C_2H_4O_2 + NH_3 + CO_2 + H_2$	$0.5 \pm 0.1$	1
13	Treonina	$C_4H_9NO_3 + H_2O \rightarrow C_3H_6O_2 + NH_3 + H_2 + CO_2$	$0.6 \pm 0.1$	1
14	Serina	$C_3H_7NO_3 + H_2O \rightarrow C_2H_4O_2 + NH_3 + CO_2 + H_2$	$0.4 \pm 0.1$	1

**Nota.** La tabla expone las reacciones correspondientes para la degradación de los aminoácidos en la primera etapa. Tomado de: Moreno Clavijo, N., & Romero Jiménez, A. A. (2016). Evaluación de diferentes métodos para la transformación de la pulpa de café en abono orgánico en fincas cafeteras.

**Tabla 32**

*Fase acetogénica y metanogénica*

Acetogénesis					
No	Compuesto	Reacción	Avance de la reacción	Velocidad de reacción (M/s)	Reactor
2	Ácido propiónico	$C_3H_6O_2 + 0.06198 NH_3 + 0.314336 H_2O \rightarrow 0.06198 C_5H_7NO_2 + 0.9345 C_2H_4O_2 + 0.660412 CH_4 + 0.160688 CO_2 + 0.000552 H_2$	$1.95 * 10^{-07}$	$C_{pr} * K_{pr}$	2
3	Ácido butírico	$C_4H_8O_2 + 0.0653 NH_3 + 0.8038 H_2O + 0.0006 H_2 + 0.5543 CO_2 \rightarrow 0.0653 C_5H_7NO_2 + 1.8909 C_2H_4O_2 + 0.446 CH_4$	$5.88 * 10^{-06}$	$C_{but} * K_{but}$	2
Metanogénesis					
No	Compuesto	Reacción	Avance de la reacción	Velocidad de reacción (M/s)	Reactor
2	Metano	$14.4976 H_2 + 3.8334 CO_2 + 0.0836 NH_3 \rightarrow 0.0836 C_5H_7NO_2 + 3.4154 CH_4 + 7.4996 H_2O$	$2.39 * 10^{-03}$	$C_{CH_4} * K_{CH_4}$	2

**Nota.** La temperatura de reacción a las cuál ocurren las reacciones es en régimen termofílico, con un valor de 55°C a presión atmosférica (1 bar). Tomado de: Moreno Clavijo, N., & Romero Jiménez, A. A. (2016). Evaluación de diferentes métodos para la transformación de la pulpa de café en abono orgánico en fincas cafeteras.

**4.1.4 Criterios de la materia prima**

Teniendo en cuenta la variabilidad de la materia prima y de los procesos biológicos como lo es la digestión anaerobia, se debe tomar un muestreo en el inicio del proceso de la biomasa a utilizar es decir de la pulpa de café. Los siguientes análisis son los recomendados para poder determinar cómo se comportará el lote de biomasa que ingresa al biorreactor: El primero debe ser el potencial de biometano, este parámetro consiste en mezclar el sustrato orgánico con un inóculo anaerobio en un reactor cerrado, el cual se incubará a una temperatura específica, con el contenido mezclado, durante un período de tiempo determinado, donde la muestra se digiere y se produce biogás [45]. Por otra parte, se debe cuantificar la composición de Celulosa y Hemicelulosa que posee ese lote de biomasa.

Al mismo tiempo es necesario conocer la composición de los azúcares estructurales, solubles, proteínas totales y la grasa total, esto permite comprender cómo las materias primas pasarán por las 4 etapas del proceso. El contenido de nitrógeno es otra variable crítica, ya que permite equilibrar la relación C/N y evitar niveles tóxicos de amoníaco. Por

último, es importante conocer la concentración de compuestos tóxicos como ácidos, amoníaco y metales pesados.

Enlistando estos parámetros aproximadamente deben tener los valores que se muestran en la **tabla 30**.

**Tabla 33**

*Parámetros de muestreo de biomasa*

Variables	Unidades	Valor Objetivo	Referencia
% de celulosa	g	>18	[46]
Potencial de biometano	%	>80	[46]
C/N		20-30	[47]
Amoniaco	mg/L	<80	[47]
Metalespesados			
Magnesio	mg/L	300-720	[47]
Cobre	mg/L	5-300	[47]
Zinc	mg/L	3-400	[47]

**Nota.** La tabla expone las condiciones bajo las cuales se realiza el muestreo de la biomasa. Tomado de: Torres, A. D. (1996). Evaluación de los parámetros cinéticos de la ecuación de Monod. *Ingeniería e investigación*, (33), 123-138.

Por otro lado, es importante destacar que la pulpa de café en condiciones ambientales no tiene una descomposición rápida, según [52] el tiempo de descomposición tarda aproximadamente 90 días, sin embargo, para evitar vectores o pérdida de componentes importantes en su composición se recomienda utilizar lo más rápido posible.

#### **4.1.5 Tipo de proceso (Continuo vs discontinuo)**

Es importante definir si el proceso es de carácter por lotes, continuo o semicontinuo. Para ello, de acuerdo con la metodología de Douglas, se debe tener en cuenta los siguientes criterios:

4.1.5.a Nivel de producción. Para los procesos continuos se recomienda una producción mayor a  $10 * 10^6 \frac{lb}{año}$  ( $5000 \frac{ton}{año}$ ) ( $5*10^6 \frac{kg}{año}$ ).

Para los procesos por lotes se utiliza generalmente para una producción menor a  $1*10^6 \frac{lb}{año}$  ( $500 \frac{ton}{año}$ ) ( $5*10^6 \frac{kg}{año}$ ).

Para este caso en particular, se proyecta la producción de 80 ton al año, es decir, aproximadamente  $29.200 \frac{ton}{año}$ , es decir, de acuerdo a lo descrito previamente, se ajusta mejor a un proceso continuo.

4.1.5.b Factor de mercado. Algunos productos como los fertilizantes que son estacionales, es decir, que solo se producen en la época en que se consumen. Si se producen durante todo el año. Se produce un inventario excesivo que produce costos extra.

Por otro lado, algunos productos solo tienen un periodo de vida corto (2-3 años), para este tipo de procesos se recomienda una planta por lotes por su gran flexibilidad para los productos de corta vida útil.

El biogás demanda de una producción continua, ya que se procesa en periodos selectivos de consumo.

#### **4.1.6 Operaciones unitarias**

El proceso de la digestión anaerobia comprende las siguientes operaciones y procesos unitarios. Este se puede observar en la **figura 14**

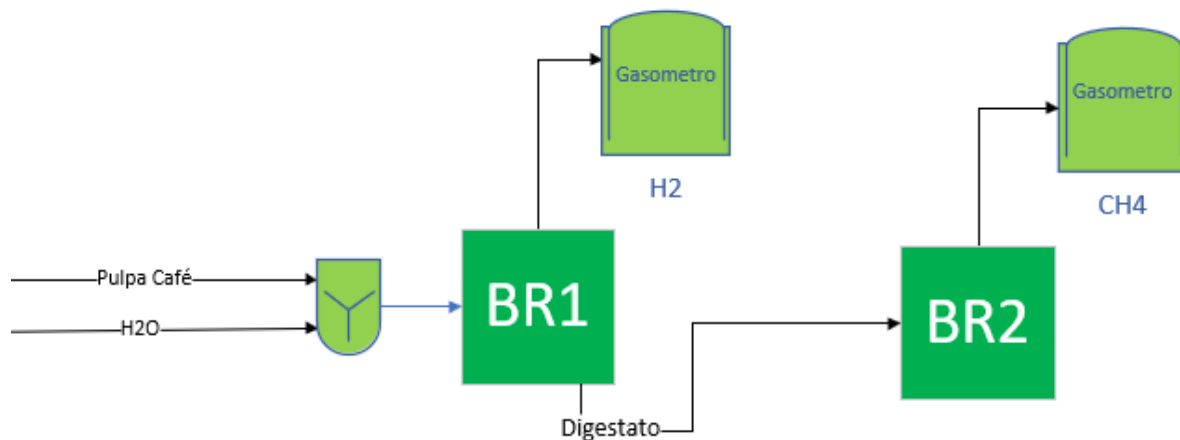
4.1.6.a Mezclado. Se utiliza un mezclador industrial con capacidad de procesar 25L diarios, esto con el fin de homogenizar la solución acuosa de biomasa que ingresa al proceso.

4.1.6.b Reacción 1. En el primer reactor se llevan a cabo las etapas de hidrólisis y acidogénesis, en el cual se produce la mayor cantidad de hidrógeno en el proceso, que será depositado en un tanque de almacenamiento.

4.1.6.c Reacción 2. En el segundo reactor se llevan a cabo las 2 últimas etapas de la digestión anaerobia: acetogénesis y metanogénesis, del cual se obtendrá el biogás, constituido principalmente por metano y trazas de otros gases, como metano.

**Figura SEQ Figura \\* ARABIC 36**

Diagrama de bloques con gasómetros



**Nota.** A continuación, se presenta el diagrama con sus respectivas entradas y salidas.

#### 4.1.5 Reactores

4.1.5.a Biorreactor 1 (BR1). Los microorganismos de crecimiento relativamente rápido y microorganismos productores de  $H_2$  se desarrollan en el biorreactor hidrogénico de la primera etapa (BR1) con volumen de trabajo ( $V_1$ ) y participan en la producción de ácido acético, ácido propiónico, ácido butírico (acidogénesis) y de  $H_2$  [5] (Nota: el cálculo del volumen se desarrolla más adelante) . En esta etapa ocurre la fermentación oscura, proceso por medio del cual se genera la mayor cantidad de hidrógeno en la digestión anaerobia. Por lo general, si se llevara a cabo el proceso de digestión anaerobia en una sola etapa, el hidrógeno que es producido por los microorganismos acetogénicos e

hidrogénicos, serían aprovechados por las bacterias metanogénicas hidrogenófilas para producir biogás [6]. En este caso, se separa la etapa hidrogénica de la metanogénica con el fin de extraer el hidrógeno producido de la primera etapa y de esta manera se aumenta el potencial energético de la digestión anaerobia en residuos agroindustriales.

La unidad de operación simula la etapa de hidrólisis para los procesos de digestión anaerobia y la fermentación oscura. Calcula los flujos de masa de los carbohidratos, las proteínas y los ácidos grasos, basándose en las reacciones de hidrólisis y las conversiones parciales [7]. Este reactor puede evidenciarse de forma gráfica en la figura 1.

4.1.5.b Biorreactor 2 (BR2). Los acetógenos y metanógenos de crecimiento lento se desarrollan en el biorreactor metanogénico de segunda etapa (BR2 con volumen de trabajo  $V_2$ ), en el que el ácido propiónico y el ácido butírico producidos se convierten en ácido acético (acetogénesis) y después en  $CH_4$  y  $CO_2$  (metanogénesis) [5]. Este segundo biorreactor puede apreciarse en la figura 1.

#### **4.1.6 Volumen de los reactores**

Utilizando la ecuación 19 se puede obtener el resultado del volumen del biorreactor 1 y 2 (BR1-BR2)

$$D_1 = \frac{F}{V_1} \quad [Ec. 19]$$

Teniendo en cuenta que el flujo de alimentación de pulpa de café es de 25L de biomasa, y 2,7L de agua existe un flujo total de alimentación de 27,5L de alimentación. Despejando el  $V_1$  de la ecuación 19, obtenemos la ecuación 21



$$V_1 = \frac{F}{D_1} \quad [Ec. 21]$$

Resolviendo la ecuación 21

$$V_1 = \frac{27,5 \frac{L}{h}}{0,25 h^{-1}}$$

$$V_1 = 110 L$$

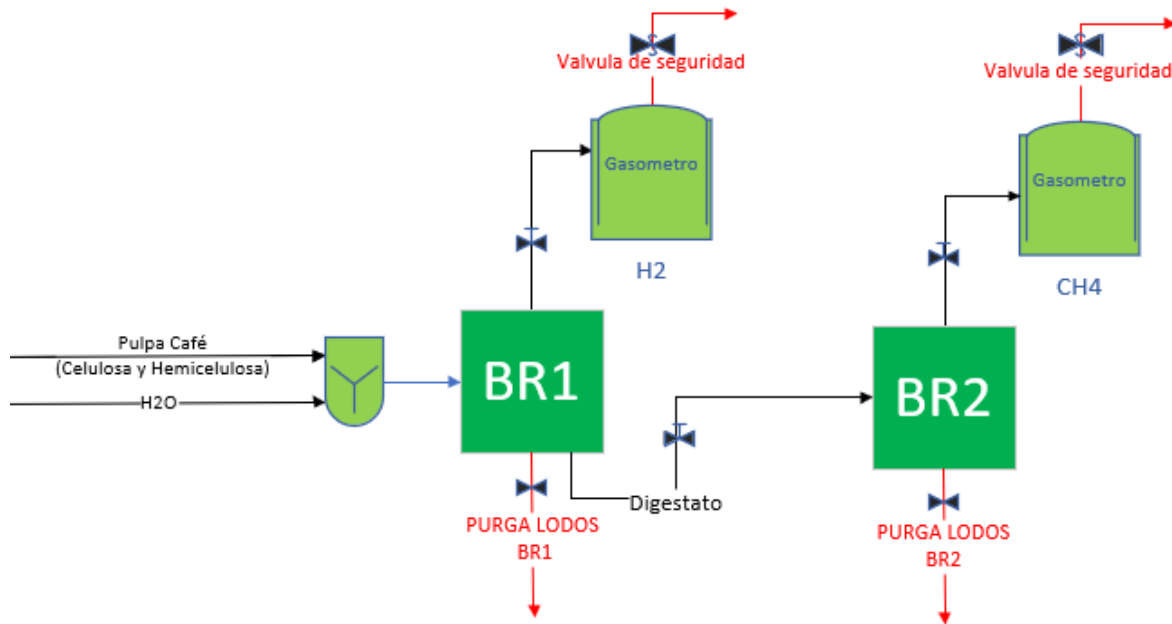
#### 4.1.7 Purgas y Reciclos

Teniendo en cuenta que una de las principales inhibiciones es el amoniaco se propone una purga en los lodos del biodigestor, el agua que entra al equipo solubiliza el amoniaco en forma de ion amonio a la temperatura de, el amoniaco solubilizado afecta directamente el pH del digestato afectando el rendimiento de los microorganismos metanogénicos especialmente disminuyendo la producción de metano. La purga de lodos está relacionada con el tiempo de residencia celular, esta no puede afectar el digestato en el reactor, por lo que según datos bibliográficos [22] para un tiempo de retención de 12 días la purga no puede superar el 0.5% del volumen total del digestato en el biorreactor.

Por otro lado, existe la purga de seguridad que debe tener los sistemas de almacenamiento de gases las cuales deben estar ubicadas en la tubería que comunica la salida del biorreactor con el gasómetro, y debe existir otra en la parte superior de los biorreactores en caso de que la presión del gas en el recipiente exceda el límite permitido esta se debe abrir. Estas adecuaciones se pueden observar en la figura 15.

**Figura 37**

*Diagrama de proceso con válvulas*



**Nota.** A continuación, se presenta el diagrama con sus respectivas entradas y salidas junto con sus respectivas válvulas de seguridad.

Por último, en este proceso no se realiza una recirculación ni del digestato, ni de agua, ni de los gases, porque en cada reactor es necesario mantener unas condiciones diferentes propicias para las bacterias. [12]

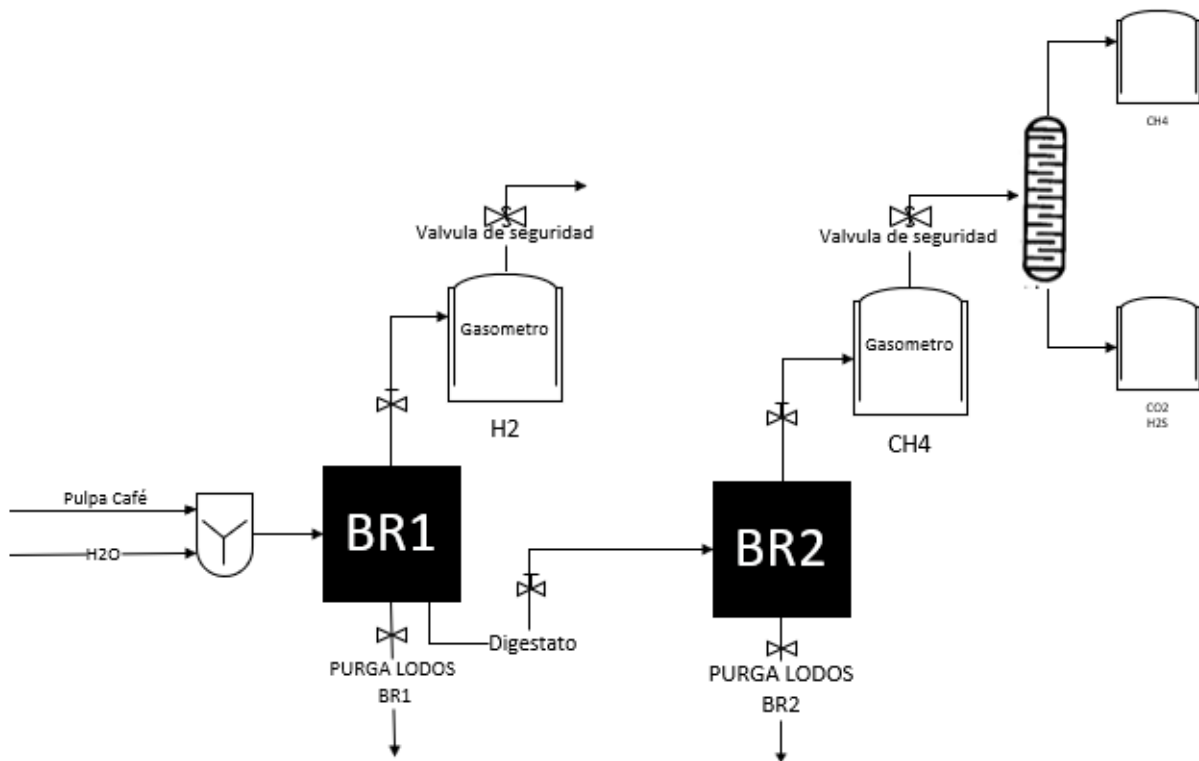
#### **4.1.7 Operaciones de separación**

Es necesario mencionar este ítem porque el gas que se produce en la digestión anaerobia en el reactor BR1 y BR2 está contaminado con elementos trazas, especialmente dióxido de carbono y el ácido sulfhídrico. Para escoger el tipo de separador primero se deben conocer las propiedades físicas de la mezcla, como sus volatilidades o propiedades de absorción, también se deben tener en cuenta los métodos de separación que se podrían utilizar para mezclas vapor-vapor como lo son, condensación parcial, destilación, absorción de gases, adsorción de gases, permeación de gases con una membrana y desublimación. [22]

Para ciertos componentes existen formas de eliminar los porcentajes de los gases contaminantes como el  $CO_2$  y el  $H_2S$ , estos se eliminan realizando un lavado a presión contracorriente con agua [22] por medio de una columna rellena, es decir se utiliza la absorción de gases en este caso. Esto se puede observar en figura 16.

**Figura 38**

*Diagrama de proceso con posibles métodos de separación*



**Nota.** A continuación, se presenta el diagrama con sus respectivas entradas y salidas., válvulas de seguridad y la posible ruta de separación.

## 4.2 Alternativas para la captura y reutilización del dióxido de carbono

### 4.2.1 Carbonatación



Teniendo en cuenta que la corriente de vapor que se obtiene de la torre de adsorción por la parte inferior es rica en dióxido de carbono, se debe pasar por un proceso de captura

y reutilización, teniendo en cuenta que este proyecto está enfocado en el uso de subproductos agrícolas, se opta por el proceso en el cual se desarrolla la ecuación 22 el cual hace referencia a la carbonatación, en la que el hidróxido de calcio reacciona con el dióxido de carbono y forma carbonato cálcico insoluble, se han desarrollado varios estudios experimentales donde se utilizan las cenizas de lodos con diferentes solventes para llevar a cabo este procedimiento. El proceso básico de la reacción indirecta se lleva a cabo en dos etapas: en la primera etapa, la materia prima se lixivia con ácidos o bases y en la segunda etapa el material lixiviado y el  $CO_2$  reaccionan para formar carbonatos termodinámicamente estables. Es importante destacar que la ceniza de lodo debe tener un alto contenido de Ca, y un tamaño de partícula pequeño, lo que indica que es una excelente materia prima que puede usarse en carbonatación indirecta sin pretratamiento como la molienda. En [48] utilizan la carbonatación mineral, usando las cenizas y utilizando variedad de solventes (mejor rendimiento: ácido acético), luego de esto teniendo en cuenta las interacciones el ácido, se debe modificar el pH del lixiviado, por lo que este se aumenta agregando hidróxido de sodio y por último se inyecta dióxido de carbono en el lixiviado para realizar la carbonatación, el sólido blanco que se precipita es el calcio sólido (carbonato de calcio). Para desarrollar este proyecto se debe tener un reactor con agitador, y se desarrolla a temperatura ambiente y presión atmosférica. Se tiene un resultado de 324 kg  $CO_2$ / (ton cenizas de lodo). Sin embargo, se deben realizar estudios sobre la reutilización de los disolventes utilizados, y también se debe tener en cuenta la cantidad energética que se debe utilizar para producir las cenizas de los lodos, especialmente si es una gran producción de dicho residuo. Por otro lado, en [49] también desarrollan la carbonatación indirecta con lodo de papel y agentes quelantes como solventes, el  $CO_2$  máximo secuestrado usando lodos papeleros fue de 142 kg  $CO_2$ /ton-cenizas de lodo cuando se usó citrato trisódico deshidratado. En [50] se utiliza las cenizas lodo paplero y agua de mar, estos componentes se mezclan en un reactor continuo en 1/10 para eluir el calcio, posteriormente se inyecta el vapor cargado con dióxido de carbono, produciendo 110 a 120 (kg  $CO_2$ /ton cenizas de lodo). En [51] desarrollan la carbonatación acuosa de residuos alcalinos de fábricas de papel (aprox. 55 % en peso en portlandita ( $Ca(OH)_2$ )) para la captura de  $CO_2$ , produciendo 218 Kg  $CO_2$ /Ton cenizas de lodo.

### 4.3 Elaboración metodológica de la simulación

La operación tradicional de digestores anaerobios se puede mejorar a través del uso de modelos matemáticos y de la simulación del proceso. El modelado y simulación de procesos puede ser útil en los siguientes aspectos [10]:

- Mejorar el entendimiento del proceso.
- Analizar diferentes escenarios de operación del proceso en forma preliminar a realizarlos en el proceso real.
- Validar y formular las suposiciones e hipótesis planteadas en la derivación del modelo.
- Abordar problemas de diseño, optimización y control de procesos.

#### 4.3.1 Ingreso de los componentes involucrados en el proceso

En primer lugar, es importante introducir en el simulador los componentes que tendrán lugar a lo largo de la digestión anaerobia, esto se realiza de acuerdo a la **tabla 2** en la cual se especifican los componentes que integran a la materia prima, y con las **tablas 27, 28 y 29** las cuales contienen las reacciones del proceso, de manera que también brindan información con respecto a los componentes que presuntamente se formarán.

Para ello, tras haber creado un nuevo documento en el simulador Aspen Plus, se ingresa en la pestaña “specifications”, se selecciona la opción “found” y se busca consecuentemente el componente en cuestión, ya sea a través de su nombre o fórmula química. A continuación, se evidencia los componentes ingresados para la simulación del proceso de digestión anaerobia.

**Tabla 34**

*Componentes ingresados a la simulación*

Componente	Fórmula química	Nombre en Aspen
Agua	$H_2O$	WATER

Glicerol	$C_3H_8O_3$	GLYCEROL
Ácido oleico	$C_{18}H_{34}O_2$	OLEIC-ACID
Dextrosa	$C_6H_{12}O_6$	DEXTROSE
Ácido acético	$C_2H_4O_2^{-1}$	ACETIC-ACID
Ácido propiónico	$C_3H_6O_2^{-1}$	PROPIONIC-ACID
Ácido butírico	$C_4H_8O_2^{-4}$	ISOBUTYRIC-ACID
Amoniaco	$H_3N$	AMMONIA
Dióxido de carbono	$CO_2$	CARBON-DIOXIDE
Cianoácido acético de etilo	$C_5H_7NO_2$	ETHYL-CYANOACETATE
Arginina	$C_6H_{14}N_4O_2^{-1}N_2$	ARGININE
Treonina	$C_4H_9NO_3$	THREONINE
Serina	$C_3H_7NO_3$	SERINE
Valina	$C_5H_{11}NO_2$	VALINE
Ácido glutámico	$C_5H_9NO_4$	L-GLUTAMIC-ACID
Ácido aspártico	$C_4H_7NO_4$	ASPARTIC-ACID
Alanina	$C_3H_7NO_2$	ALANINE
Hidrógeno	$H_2$	HYDROGEN
Metano	$CH_4$	METHANE
Celulosa	$C_6H_{10}O_5$	CELLULOSE
Hemicelulosa	$C_5H_8O_4$	GLUTARIC-ACID
Trioleína	$C_{57}H_{104}O_6$	TRIOLEIN
Xilosa	$C_6H_{10}O_5$	D-XYLOSE
Etanol	$C_2H_6O^{-2}$	ETHANOL
Keratina	$C_{4.39}H_8NO_2$	C4.39H8NO2.1

**Nota.** En la tabla se expresan los componentes que intervienen en las reacciones del proceso de la digestión anaerobia, junto con su fórmula molecular.

### 4.3.2 Especificación de pseudocomponentes

Para definir un componente que no está disponible en la base de datos en Aspen Plus, es necesario precisar los parámetros de propiedades básicas requeridas para estos componentes, los cuales corresponden a la estructura molecular, peso molecular, y el punto de ebullición.

Se requiere el peso molecular en todas las simulaciones. El punto de ebullición normal no es necesario en los cálculos de propiedades, pero se utiliza para estimar otros parámetros tales como, la temperatura crítica y presión crítica; si no se cuenta con esta información.

En el proceso de la digestión anaerobia, participa un pseudocomponente clave, que se identifica como el contenido proteico de la pulpa de café, el cual se denota como “Keratina”. Este componente es clave en el proceso de simulación ya que contiene todos los aminoácidos de la biomasa en cuestión

Para ingresarlo a la base de Aspen, es preciso hacerlo como un pseudocomponente, especificando la mayor cantidad de propiedades conocidas, las cuales se evidencian a continuación.

**Tabla 35**

*Propiedades de la keratina*

Parámetro	Valor
Nombre	Keratina
Fórmula molecular	C4.39H8NO2.1
Densidad (kg/m <sup>3</sup> )	1430
Peso molecular (g/mol)	116,3949

**Nota.** En la tabla se evidencian los parámetros fundamentales para caracterizar el pseudocomponente en la mezcla. Tomado de: Moreno Clavijo, N., & Romero Jiménez, A. A. (2016). Evaluación de diferentes métodos para la transformación de la pulpa de café en abono orgánico en fincas cafeteras.

De acuerdo con los datos descritos en la tabla ##, se ingresa en la interfaz “properties”, como nuevo pseudocomponente.

Una vez ingresado el sistema termodinámico de NRTL-HOC en el simulador, se verifica la disponibilidad de parámetros de interacción binaria para la mezcla global desglosada en sus especies.

Es importante destacar que el simulador Aspen Plus tiene la capacidad de proporcionar información límite por medio del modelo NRTL, sin embargo, a través de la ecuación 22 se puede determinar la cantidad de mezclas binarias para las cuales se debería disponer de información:

$$bin = \frac{(n * n) - n}{2} \quad [Ec. 23]$$

Donde n corresponde al número de componentes en la mezcla, teniendo en consideración que existen 25 sustancias en el proceso, entonces:

$$bin = \frac{(25 * 25) - 25}{2}$$

$$bin = 300 \text{ binarios}$$

Con base en esta ecuación, se concluye que hay 300 posibles mezclas binarias entre los componentes que integran el proceso, sin embargo, tal y como se aprecia en la **tabla 31**, el simulador solamente determinó 14 binarios en la mezcla global, lo cual constituye aproximadamente el 5% del total de interacciones. Para poder determinar las demás mezclas binarias, es preciso indicar dentro de la herramienta de simulación que las estime utilizando el modelo de UNIFAC. La lista de parámetros de interacción completa se encuentra en el **Anexo 3**.



**Tabla 36***Parámetros de interacción binaria por el modelo NRTL-HOC*

Componente i	Componente j	Fuente	Unidades de temperatura	AIJ	AJI	BIJ	BJI	CIJ
WATER	GLYCEROL	APV100 VLE-HOC	C	-1,1513	-0,6068	237,724	136,791	0,3
WATER	ISOBU-01	APV100 LLE-ASPEN	C	9,5626	-8,8951	-1198,39	2034,58	0,2
WATER	NH3	APV100 VLE-HOC	C	12,5209	-3,4282	-3799,51	516,32	0,3
WATER	CO2	APV100 ENRTL-RK	C	10,064	10,064	-3268,14	-3268,14	0,2
WATER	ACETI-AC	APV100 VLE-HOC	C	3,3293	-1,9763	-723,888	609,889	0,3
WATER	PROPI-01	APV100 VLE-HOC	C	3,273	-1,9109	-505,457	712,094	0,3
ACETI-AC	PROPI-01	APV100 VLE-HOC	C	-3,0776	2,4452	1247,89	-966,961	0,3
PROPI-01	ISOBU-01	APV100 VLE-HOC	C	0	0	-275,122	814,413	0,3
WATER	ETHANOL	APV100 VLE-LIT	C	0	0	670,444	-55,1698	0,3031
GLYCEROL	ETHANOL	APV100 VLE-LIT	C	0	0	208,732	384,169	0,6145
OLEIC-AC	ETHANOL	APV100 VLE-LIT	C	0	0	-172,878	490,981	0,2988
ACETI-AC	ETHANOL	APV100 VLE-HOC	C	0	0	-252,482	225,476	0,3
PROPI-01	ETHANOL	APV100 VLE-HOC	C	0	0	-383,871	281,232	0,3
NH3	ETHANOL	APV100 VLE-RK	C	0	0	-311,188	13,1784	0,3

**Nota.** Se aprecian los parámetros de interacción binaria calculados por medio del método NRTL-HOC. Tomado de: Aspen Plus V10.

Es importante destacar que se especifican las reacciones con la ley de potencias (POWERLAW) para su cinética, ya que de acuerdo con los recursos que brinda el simulador, es el modelo cinético que presenta una mayor aproximación con el modelo de MONOD, el cuál describe los procesos con microorganismos involucrados.

#### **4.3.3 Construcción del Flowsheet**

Para elaborar el esquema del proceso en el simulador, se introdujeron dos corrientes a la unidad de mezclado, la primera que contiene biomasa húmeda de la pulpa de café, y la segunda que constituye una corriente netamente de agua. La finalidad de la etapa de mezclado es diluir la biomasa, con el fin de hacerla material procesable para la digestión anaerobia. Al realizar esto se reduce en cierta medida los valores de composición que tiene la biomasa, de manera que se ve reflejado en el producto final.

A continuación, se especifica la composición y condiciones operativas de las corrientes de entrada a la unidad de mezclado.

**Figura 39**

*Caracterización de las corrientes de alimentación al MIXER*

Nombre de la corriente	Unidades	BIOMASA	AGUA
Fase		-	Fase líquida
Temperatura	°C	23	23
Presión	bar	1,01	1,01
Fracción másica			
Agua		0	1
Dextrosa		0,09165	0
Ácido acético		0	0
Amoniaco		0,01018	0
Celulosa		0,10081	0
Hemicelulosa		0,01018	0
Trioleina		0,04073	0
Keratina		0,33727	0

**Nota.** Se evidencian las condiciones de operación y composición para el contenido de la pulpa de café como corriente de alimentación.

En la **figura 17** se evidencia que el componente con mayor predominancia es la Keratina, el cual a su vez constituye la producción de los aminoácidos que la biomasa que serán degradados en el primer biorreactor por microorganismos acidogénicos.

4.3.3.a Unidad de mezclado. Con el fin de garantizar la homogeneidad de la mezcla, se inserta un mezclador, el cual tendrá como objetivo maximizar el contacto entre la solución acuosa y la biomasa. Como se observa en la **figura 18**

Para la unidad de mezclado se utilizará un mezclador industrial para procesar compuestos de mediana viscosidad, con capacidad de 25 L.

## Figura 40

### *Mezclador industrial*



**Nota.** Imagen correspondiente a un mezclador industrial, el cual permite homogeneizar mezclas viscosas. Tomado de: Gräber, W. D. & Hüttinger, K. J. 1982. Chemistry of methane formation in hydrogasification of aromatics. 1. Non-substituted aromatics. Fuel, 61(6): 499-504.

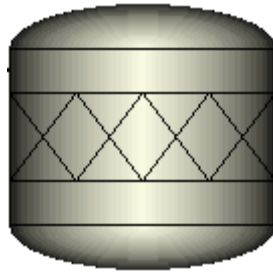
4.3.3.b Reactor estequiométrico (BR1). Para el primer biorreactor (**Figura 19**) se utilizó uno de modelo estequiométrico, el cual se utiliza cuando:

- La cinética de las reacciones son desconocidas o poco importantes.
- La estequiometría es conocida.
- Se puede especificar el grado de reacción o conversión.
- Se tienen las condiciones de operación del reactor.

En aspen se distingue con el siguiente ícono

## Figura 41

*Reactor estequiométrico BR1*

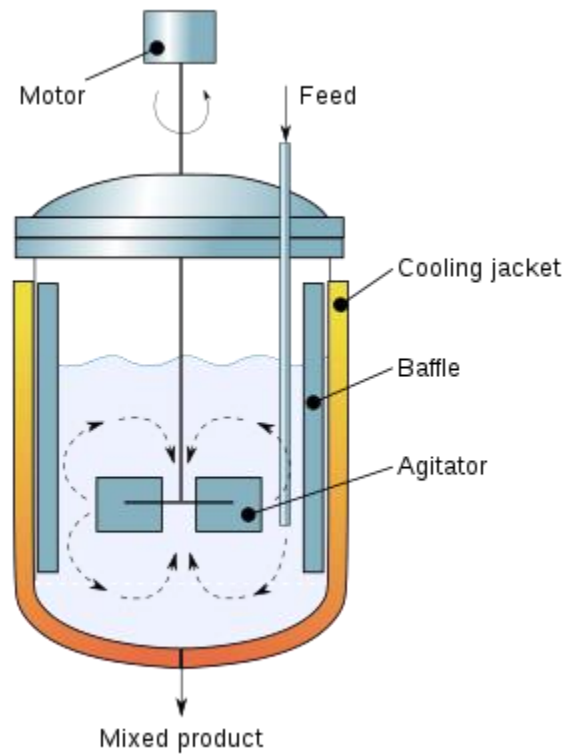


**Nota.** Imagen correspondiente a un reactor estequiométrico en la interfaz de Aspen Plus. Tomado de: Gräber, W. D. & Hüttinger, K. J. 1982. Chemistry of methane formation in hydrogasification of aromatics. 1. Non-substituted aromatics. Fuel, 61(6): 499-504.

Para este reactor se especificaron tanto las corrientes de salida como de entrada junto con la temperatura de operación en **la tabla 32**.

**Figura 42**

*Reactor de mezcla completa BR2*



**Nota.** Imagen correspondiente a un reactor de mezcla completa CSTR. Tomado de: Wooley, R., Ruth, M., Glassner D., Sheehan, J. Process Design and Costing of Bioethanol Technology: A Tool for Determining the Status and Direction of Research and Development. Biotechnol. Prog. 15: 794-803, 1999.

### Figura 43

#### Corriente entrada y salida BR2

Corriente de entrada	Descripción	Corriente de salida	Descripción
5	Componentes intermedios, producto de la hidrólisis	BIOGÁS	Corriente en estado de vapor, rico en metano, CO2 y trazas de otros gases
		LODOS	Fluido en suspensión acuosa, rico en microorganismos y especies que no reaccionaron.

**Nota.** Se presenta información con respecto a las corrientes de entrada y salida para el segundo biorreactor (BR2).

### Figura 44

#### Condiciones de operación BR1

Temperatura (°C)	55
Presión (bar)	1,023

**Nota.** Se presentan las condiciones de operación para el primer biorreactor, en régimen termofílico a una temperatura de 55°C.

### Tabla 37

#### Parámetros de Temperatura y presión BR2

Temperatura (°C)	55
Presión (bar)	1,01325
Tiempo de residencia (h)	360

**Nota.** Se presentan las condiciones de operación para el segundo biorreactor, en régimen termofílico a una temperatura de 55°C.

4.3.3.c Reactor de mezcla completa (BR2). Para llevar a cabo las dos primeras etapas, es decir, la hidrólisis y la acidogénesis, se utiliza un reactor RStoic (reactor estequiométrico), el cual se observa en la **figura 20**, el cual se utiliza debido a que, caso contrario a las dos últimas etapas, se desconocen los valores que describen la cinética de las reacciones, sin embargo, se dispone de datos como la estequiometría y el grado de conversión de cada una.

#### 4.4 Resultados y discusión

De acuerdo con la metodología empleada previamente, en síntesis, se obtuvo un esquema detallado para la simulación del proceso de la digestión anaerobia, sobre el cual se realizaron aproximadamente 6 pruebas, modificando variables como la temperatura, el tiempo de residencia y el caudal, esto con el fin de visualizar la cantidad máxima permisible de biogás e hidrógeno. Cabe destacar que, para fines de la simulación, no se incluyeron algunos pseudocomponentes como la fracción insoluble de la proteína e inertes, esto debido a que hacía la descripción de la cinética mucho más compleja. De manera que se obtuvieron los siguientes resultados con una temperatura de 55°C y 5 L/día y de alimentación

**Tabla 38**

*Resultados en Aspen Plus*

Nombre de la corriente	Unidades	BIOMASA	AGUA	H2	5	6	BIOGAS	LIQUID
Fase		-	Fase líquida	Fase líquida	-	-	Fase vapor	Liquid Phase
Temperatura	°C	23	23	55	21,14	55	55	55
Presión	bar	1,01	1,01	1,02	1	1,02	1,01	1,01325
Fracción másica								
Hidrógeno		0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0012	0,0057	0,0000
Metano		0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0041	0,0513	3,79E-05
Dióxido de carbono		0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0376	0,2137	0,0007
Agua		0,4092	1,0000	1,0000	0,8969	0,0180	0,0172	0,0185
Ácido acético		0	0	0	0	0,0674	0,0151	0,0617

**Nota.** Se presentan los resultados calculados a partir de la simulación estructurada en el software Aspen Plus.

De acuerdo con la **tabla 33**, es posible apreciar que la máxima cantidad obtenida de hidrógeno sale por la corriente de BIOGÁS con una representación del 0.57% aproximadamente, sin embargo, también se verifica la presencia de hidrógeno en la corriente 6 con una composición del 0.12% aproximadamente, es decir, refleja evidencia

de la producción de hidrógeno en el reactor BR1, a pesar de su baja fracción másica. Sin embargo, no fue posible separarlo directamente del reactor, de hecho, tal y como se evidencia en la ilustración, por la corriente designada como “H<sub>2</sub>”, se tenía prevista para la separación del hidrógeno, no obstante, esta corriente solamente contiene vapor de agua con una composición del 100%. Esto quiere decir que debe estudiarse un proceso de separación más a fondo que permita extraer el hidrógeno de la corriente 6, la cual a su vez tiene trazas de otros gases como metano, dióxido de carbono, entre otros, lo cual dificulta en una mayor medida la separación.

Es importante resaltar que la producción de hidrógeno depende directamente del contenido de aminoácidos de la biomasa, ya que es la fuente principal por medio de la cual se recupera el hidrógeno del primer biorreactor, de manera que, para lograr producir mayor cantidad de hidrógeno, es importante concentrar los aminoácidos.

En cuanto a la corriente de biogás, es posible evidenciar que se están produciendo 5.13% de metano, 0.57% de hidrógeno, 1.51% de ácido acético y trazas de otros gases que se especifican en el balance de masa y energía contenido en el **Anexo 2**.

#### **4.4.1 Reactores**

Para el biorreactor BR2 fue posible obtener el dimensionamiento del equipo, ya que este modelo de reactor en Aspen opera bajo un modelo riguroso, contrario a lo que sucede con el BR1, que es estequiométrico y solo fue posible calcular el flujo de calos y la fracción vaporizada del reactor.



**Tabla 34**

*Flujo de calor reactores*

Reactor	Flujo de calor (J/sec)	Volumen (L)	Tiempo de residencia (sec)
BR1	0,085666196	760	1.321.540,74
BR2	-4,27173946	<b>Fracción vaporizada</b>	0,00789748

**Nota.** Se presentan los resultados en términos energéticos y métricos de los reactores utilizados para la simulación.

De acuerdo con la **tabla 34** es posible concluir que el volumen que requiere el reactor real es de 760 L para cumplir con la meta de producción, adicionalmente, es importante destacar que para el reactor tiene un bajo consumo energético de  $0.085 \frac{J}{seg}$  aproximadamente, lo que constituye una gran ventaja en costos operativos.

## 5. CONCLUSIONES

Se logra validar el modelo termodinámico que describe completamente el comportamiento de la mezcla, tanto para la fase líquida (NRTL) como para la de vapor (Hayden ) dentro del proceso de la digestión anaerobia, esto a partir de un árbol de selección y posteriormente contrastado con datos experimentales, lo cual confirma un buen acercamiento en términos generales del modelo NRTL-HOC para las posibles interacciones binarias entre las especies que constituyen la mezcla global, presentando mayores dispersiones para las mezclas de Agua/dióxido de carbono y Agua/etanol para temperaturas superiores a 355 K.

Se desarrollaron los balances de masa y cinéticos para el proceso de la digestión anaerobia utilizando la pulpa de café (con una concentración inicial de celulosa de  $17 \frac{g}{L}$ ) con ayuda del programa de Octave, obteniéndose como resultados una tasa de producción de 0,049L/h de Hidrógeno y sin flujo de metano

Las reacciones de balance de masa y la cinética del proceso dependen directamente del volumen de los reactores y el flujo de alimentación de celulosa inicial.

El diseño conceptual se concreta con un mezclador industrial donde llega el flujo de alimentación de pulpa de café y agua, posteriormente pasa al primer 1 reactor estequiométrico (BR1), se produce Hidrógeno y se extrae por la parte superior donde se almacena en un gasómetro, la corriente de lodos y biomasa sigue su camino al segundo reactor de mezcla completa (BR2) donde se produce biogás, con trazas de otros gases, estos igualmente se extraen por la parte superior y se almacenan en un gasómetro. El proceso tiene purgas en cada reactor, válvulas de control y seguridad y un proceso de separación y purificación de la corriente de biometano del biorreactor 2.

Se determinaron las condiciones de operación que favorecen a la producción de metano, las cuales corresponden a una temperatura en régimen termofílico (>50°C) y un tiempo de retención de 15 días.

## BIBLIOGRAFÍA

- [1] A. Orgaz, “Energía renovable: la biomasa,” *EPEC*, 2020.
- [2] S. Vergara, “Partes del fruto de Café,” Jul. 27, 2020. <https://www.inceptioncoffee.com/partes-del-fruto-de-cafe/> (accessed May 27, 2022).
- [3] A. Aguirre, “Análisis del proceso de beneficiado húmedo ,” Universidad Rafael Landívar, Guatemala, 2014. Accessed: May 27, 2022. [Online]. Available: <http://infocafes.com/portal/wp-content/uploads/2017/06/Morales-Mario.pdf>
- [4] Novelec, “Sistemas de aprovechamiento de la biomasa - Grupo Novelec,” 2020. <https://blog.gruponovelec.com/energias-renovables/sistemas-aprovechamiento-la-biomasa/> (accessed May 31, 2022).
- [5] B. Velázquez, “Aprovechamiento de la biomasa para uso energético Académicos,” *Editorial Universidad Politécnica de Valencia*, 2018.
- [6] F. Valladares, “Modelamiento del proceso de digestión anaeróbica de estiércol vacuno y cáscara de cacao,” Universidad de Piura, Piura, 2017.
- [7] Tatoma, “El biogás, una fuente de energía.” <http://www.grupotatoma.com/noticia.php/es/El-biogas,-una-fuente-de-energia/182> (accessed May 27, 2022).
- [8] A. González, “Producción, almacenamiento y distribución de hidrógeno,” Madrid, 2019.
- [9] E. Carlson, “Reciente -Don’t Gamble With Physical Properties For Simulations Google Drive,” 1996. Accessed: May 31, 2022. [Online]. Available: <https://drive.google.com/drive/u/0/recent>
- [10] A. P. García, “Simulación rigurosa del proceso de digestión anaerobia,” 2014. doi: 10.24275/uama.6746.7558.

- [11] Rodríguez, N., & Zambrano, D. A. (2013). Los subproductos del café: fuente de energía renovable. Centro Nacional de Investigaciones de Café (Cenicafé).
- [12] Cabeza de Vaca I. Francisco. (2008). Digestión anaerobia de lodos residuales usando un reactor de manto de lodos no convencional (Tipo UASB). Tesis para maestría en ingeniería ambiental. Universidad Nacional Autónoma De México
- [13] Rudniak, L., Piotr, M., Milewska, A. CFD modelling of stirred tank chemical reactors: homogeneous and heterogeneous reaction systems. *Chemical Engineering Science* 59: 5233–5239, 2004.
- [14] Sahu, J.N., Rama-Krishna, V.S., Hussain, S., Patwardhan, A.V., Meikap, V.C. Optimization of ammonia production from urea in continuous process using Aspen Plus and computational fluid dynamics study of the reactor used for hydrolysis process. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 16: 577–586, 2010.
- [15] Satyawali, Y., Balakrishnan, M. Wastewater treatment in molasses based alcohol distilleries for cod and color removal: a review. *Journal of Environmental Management* 86 (3): 481–497, 2008.
- [16] Serrano, R.P. Biogas process simulation using Aspen Plus. In: *Chemical Engineering*, Syddansk Universitet, Denmark, pp. 86, 2011.
- [17] Siegrist, H., Batstone, D. Free ammonia and pH inhibition of acetotrophic methanogenesis at meso and thermophilic conditions. In: *9th World Congress Anaerobic Digestion 2001*. Technologisch Instituut VZW, pp. 395–400, 2001.
- [18] Vavilin, V. A., Vasiliev, V. B., and Rytov, S. V. Modelling of gas pressure effects on anaerobic digestion. *Bioresource Technology*, 52 (1): 25-32, 1995.
- [19] Vesvikar M.S., Al-Dahhan, M.H. Flow pattern visualization in a mimic anaerobic digester using CFD. *Biotechnology and Bioengineering*, Vol. 89, No. 6, march 20, 2005.
- [20] Wooley, R.J., Putsche, V. Development of an Aspen plus physical property database for biofuels components. National renewable energy laboratory golden, CO, USA, 1996.

- [21] Wooley, R., Ruth, M., Glassner D., Sheehan, J. Process Design and Costing of Bioethanol Technology: A Tool for Determining the Status and Direction of Research and Development. *Biotechnol. Prog.* 15: 794-803, 1999.
- [22] Teresa, M. (2010). Manual de biogás. MINENERGIA/PNUD/FAO/GEF. Chile: Editado por Proyecto CHI/00/G32 Chile: Remoción de Barreras para la Electrificación Rural con Energías Renovables.
- [23] Andree Blesgen and Volker C.Hass 2010. Efficient Biogas Production through Process Simulation. *Energy Fuels* 2010, 4721-4727.
- [24] Angelidaki, I., Ellegaard, L., & Ahring, B. K. 1999. A comprehensive model of anaerobic bioconversion of complex substrates to biogas. *Biotechnology and Bioengineering*, 63(3): 363-372.
- [25] Benner, R. & Hodson, R. E. 1985. Thermophilic Anaerobic Biodegradation of [14C] Lignin, Cellulose, and [14C] Lignocellulose Preparations. *Applied and environmental microbiology*, 50(4): 971-976.
- [26] Bruni, E., Jensen, A. P., & Angelidaki, I. 2010. Steam treatment of digested biofibers for increasing biogas production. *Bioresource Technology*, 101(19): 7668-7671.
- [27] Converti, A., Borghi, A. D., Arni, S., & Molinari, F. 1999. Linearized Kinetic Models for the Simulation of the Mesophilic Anaerobic Digestion of Pre-hydrolyzed Woody Wastes. *Chemical Engineering & Technology*, 22(5): 429-437.
- [28] D.J.Batstone, J. Keller\* I. Angelidaki S. V. Kalyuzhnyi S. G. Pavlostathis A. Rozzi W. T. M. Sanders H. Siegrist and V. A. Vavilin. The IWA Anaerobic Digestion Model No 1. IWA Anaerobic Digestion
- [29] Modelling Task Group, Advanced Wastewater Management Centre The University of Queensland St. Lucia Australia. 2002. Ref Type: Conference Proceeding
- [30] Deublein, D. & Steinhauser, A. 2008. *Biogas from Waste and Renewable Resources*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.

- [31] Gräber, W. D. & Hüttinger, K. J. 1982. Chemistry of methane formation in hydrogasification of aromatics. 1. Non-substituted aromatics. *Fuel*, 61(6): 499-504.
- [32] Gräber, W. D. & Hüttinger, K. J. 1982. Chemistry of methane formation in hydrogasification of aromatics. 2. Aromatics with aliphatic groups. *Fuel*, 61(6): 505-509.
- [33] Gräber, W. D. & Hüttinger, K. J. 1982. Chemistry of methane formation in hydrogasification of aromatics. 3. Aromatics with heteroatoms. *Fuel*, 61(6): 510-515.
- [34] Harwood, C. S., Burchhardt, G., Herrmann, H., & Fuchs, G. 1998. Anaerobic metabolism of aromatic compounds via the benzoyl-CoA pathway. *FEMS Microbiology Reviews*, 22(5): 439-458.
- [35] Heider, J. & Fuchs, G. 1997. Microbial anaerobic aromatic metabolism. *Anaerobe*, 3(1): 1-22.
- [36] J.B.HEALY, JR. a. L. Y. Y. 1979. Anaerobic Biodegradation of Eleven Aromatic Compounds to Methane. *APPLIED AND ENVIRONMENTAL MICROBIOLOGY*, 38(1): 84-89.
- [37] Jay Cheng 2009. *Biomass to Renewable Energy Processes*. CRC Press.
- [38] Luo, G., Talebnia, F., Karakashev, D., Xie, L., Zhou, Q., & Angelidaki, I. 2011. Enhanced bioenergy recovery from rapeseed plant in a biorefinery concept. *Bioresource Technology*, 102(2): 1433-1439.
- [39] Ramsay, I. R. & Pullammanappallil, P. C. 2001. Protein degradation during anaerobic wastewater treatment: derivation of stoichiometry. *Biodegradation*, 12(4): 247-256.
- [40] Ronald Benner, A. E. M. a. R. E. H. 2011. Anaerobic Biodegradation of the Lignin and Polysaccharide Components of Lignocellulose and Synthetic Lignin by Sediment Microflora. *Applied and environmental microbiology*, 47(5): 998-1004.

- [41] Shengli, G., Mian, J., Sanping, C., Rongzu, H., & Qizhen, S. 2001. The Thermokinetics of the Formation Reaction of Cobalt Histidine Complex. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 66(2): 423-429.
- [42] Fierro-cabrales, N., et al. caracterización química y nutrimental de la pulpa de café (*Coffea arabica* L.). *Agroproductividad*, 2018, vol. 11, no 4, p. 9-14.
- [43]. Chorukova, E., & Simeonov, I. (2020). Mathematical modeling of the anaerobic digestion in two-stage system with production of hydrogen and methane including three intermediate products. *International Journal of Hydrogen Energy*, 45(20), 11550-11558.
- [44]. Montoya Rendón, M., Ramírez García, J., Restrepo Montoya, F., Zapata Saldarriaga, P., Agudelo Cadavid, R., & Aguirre Ramírez, N. (2015). Salud ambiental en la subcuenca La Chaparrala, Colombia 2015. *Revista de Salud Pública* Volumen 19, Número 3, p. 325- 331. 2539-3596. Recuperado el 02 de 06 de 2020, de <https://revistas.unal.edu.co/index.php/revsaludpublica/article/view/53380/67972>
- [45] López Aguirre, A. M., & Ruíz Restrepo, C. (2014). Evaluación de la producción de biogás a partir del buchón de agua mediante codigestión anaerobia con estiércol bovino (Bachelor's thesis, Universidad EAFIT).
- [46] Sánchez-Reyes, C., Patiño-Iglesias, M. E., Alcántara-Flores, J. L., Reyes-Ortega, Y., Pérez-Cruz, M. A., & Ortíz-Muñoz, E. (2016). Determinación del potencial bioquímico de metano (PBM) de residuos de frutas y verduras en hogares. *Revista internacional de contaminación ambiental*, 32(2), 191-198.
- [47] Peris Serrano, R. (2010). Biogas process simulation using Aspen Plus.
- [48] Kim, M.-J., & Kim, D. (2018). Maximization of CO<sub>2</sub> storage for various solvent types in indirect carbonation using paper sludge ash. *Environmental Science and Pollution Research*. doi:10.1007/s11356-018-2970-6

- [49] Kim, M.-J., & Jeon, J. (2020). Effects of Ca-ligand stability constant and chelating agent concentration on the CO<sub>2</sub> storage using paper sludge ash and chelating agent. *Journal of CO<sub>2</sub> Utilization*, 40, 101202. doi:10.1016/j.jcou.2020.101202
- [50] Kim, Dami & Kim, Myoung-Jin. (2016). Study on Carbon Dioxide Storage through Mineral Carbonation using Sea Water and Paper Sludge Ash. *Journal of the Korean Society for Marine Environment & Energy*. 19. 18-24. 10.7846/JKOSMEE.2016.19.1.18.
- [51] Perez-Lopez, R., Montes-Hernandez, G., Nieto, J. M., Renard, F., & Charlet, L. (2008). Carbonation of alkaline paper mill waste to reduce CO<sub>2</sub> greenhouse gas emissions into the atmosphere. *Applied Geochemistry*, 23(8), 2292-2300.
- [52] Moreno Clavijo, N., & Romero Jiménez, A. A. (2016). Evaluación de diferentes métodos para la transformación de la pulpa de café en abono orgánico en fincas cafeteras.



## GLOSARIO

**Acetogénesis:** los compuestos intermedios resultantes de la etapa acidogénica van a ser transformados por las bacterias acetogénicas, obteniéndose como principales productos hidrógeno, dióxido de carbono y ácido acético.

**Acidogénesis:** Los compuestos solubles resultantes de la etapa hidrolítica van a ser transformados por la acción de microorganismos y bacterias fermentativas a través de un proceso de fermentación, dando como resultado ácido acético ( $\text{CH}_3\text{-COOH}$ ), hidrógeno ( $\text{H}_2$ ) y dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) principalmente.

**Biogás:** Combustible que se genera en medios naturales o en dispositivos específicos, por las reacciones de biodegradación de la materia orgánica

**Digestión anaerobia:** Conversión biológica en ausencia de oxígeno por acción de microorganismos, para degradar la materia orgánica en biogás y una fracción no digerible conocida como digestato.

**Fermentación:** La fermentación se puede definir como la transformación que sufren ciertas materias orgánicas bajo la acción de enzimas segregadas por microorganismos.

**Hidrólisis:** En esta primera etapa se da una degradación de los compuestos orgánicos complejos como lípidos, proteínas hidratos de carbono y compuestos inorgánicos. Estos son despolimerizados por la acción de enzimas hidrolíticas en moléculas solubles y fácilmente degradables como ácidos grasos, aminoácidos, monosacáridos y compuestos inorgánicos.

**Metanogénesis:** Con la presencia del ácido acético, hidrógeno y dióxido de carbono aparecen en el medio los microorganismos responsables de la metanogénesis o formación del metano.

## **ANEXOS**

## ANEXO 1.

### NOMENCLATURA REACCIONES BALANCE DE MASA Y CINÉTICA

- $\gamma$  = Ratio between bioreactor volumes = Relación entre los volúmenes del biorreactor
- $D_1$  y  $D_2$  = Dilution rates = Tasas de dilución [ $h^{-1}$ ]
- $S_0^{in}$  = Inlet cellulose concentration in BR1 = Concentración de celulosa de entrada en BR1 [ $\frac{g}{dm^3}$ ]
- $S_0$  = Cellulose concentration = Concentración de celulosa [ $\frac{g}{dm^3}$ ]
- $S_1$  = Cellobiose substrate concentration = Concentración de sustrato de celobiosa [ $\frac{g}{dm^3}$ ]
- $X_1$  = Acidogenic bacteria concentration = Concentración de bacterias acidogénicas [ $\frac{g}{dm^3}$ ]
- $X_{Pr}$  = Propionate degrading bacteria concentration = Concentración de bacterias degradantes de ácido propiónico [ $\frac{g}{dm^3}$ ]
- $X_{But}$  = Butyrate degrading bacteria concentration = Concentración de bacterias degradantes de ácido butírico [ $\frac{g}{dm^3}$ ]
- $X_{Ac}$  = Methanogenic bacteria concentration = Concentración de bacterias metanogénicas [ $\frac{g}{dm^3}$ ]
- $\mu_1$  = Specific growth rate of propionate degrading bacteria = Tasa de crecimiento específico de bacterias acidogénicas [ $h^{-1}$ ]
- $\mu_{Pr}$  = Specific growth rate of propionate degrading bacteria = Tasa de crecimiento específico de bacterias que degradan ácido propiónico [ $h^{-1}$ ]
- $\mu_{But}$  = Specific growth rate of propionate degrading bacteria = Tasa de crecimiento específico de bacterias que degradan ácido butírico [ $h^{-1}$ ]
- $\mu_{Ac}$  = Specific growth rate of methanogenic bacteria = Tasa de crecimiento específico de bacterias metanogénicas [ $h^{-1}$ ]

- $Pr_1$  y  $Pr_2$  = Propionate concentration = Concentración de ácido propiónico  $\frac{g}{dm^3}$
- $Ac_1$  y  $Ac_2$  = Acetate concentration = 2 Concentración de ácido acético  $\frac{g}{dm^3}$
- $But_1$  y  $But_2$  = Butyrate concentration = Concentración de ácido butírico  $\frac{g}{dm^3}$
- $Q_{H_2}$  = Hydrogen flow rate = Caudal de hidrógeno  $[\frac{g}{dm^3}]$
- $Q_{CH_4}$  = Methane flow rate = Caudal de metano  $[\frac{g}{dm^3}]$
- Model parameters = Parámetros del modelo
- Coeficientes  $[h^{-1}]$
- $\mu_{1max} = 0.568 [h^{-1}]$
- $\mu_{1Prmax} = 0.05 [h^{-1}]$
- $\mu_{1Butmax} = 0.05 [h^{-1}]$
- $\mu_{1Acmax} = 0.025 [h^{-1}]$
- $K_{S_1} = 3.914$  = Saturation coefficient for acidogenic bacteria = Coeficiente de saturación para bacterias acidogénicas  $[\frac{g}{dm^3}]$
- $K_{S_{Pr}} = 0.22$  = Saturation coefficient for propionate = Coeficiente de saturación de ácido propiónico  $[\frac{g}{dm^3}]$
- $K_{S_{But}} = 0.22$  = Saturation coefficient for butyrate = Coeficiente de saturación para ácido butírico  $[\frac{g}{dm^3}]$
- $K_{S_{Ac}} = 0.8$  = Saturation coefficient for acetate = Coeficiente de saturación para ácido acético  $[\frac{g}{dm^3}]$
- $\beta = 1$  = Coefficient of biodegradability = Coeficiente de biodegradabilidad  $[\frac{L}{g h}]$
- $Y_p = 1$  = Coefficient
- $Y_1 = 0.08$  = Yield coefficient for acidogenic bacteria = Coeficiente de rendimiento para bacterias acidogénicas
- $Y_{Pr_1} = 4.2$  = Yield coefficient for propionate = Coeficiente de rendimiento para ácido propiónico
- $Y_{But_1} = 2.1$  = Yield coefficient for butyrate = Coeficiente de rendimiento para ácido butírico

- $Y_{Ac1} = 1.1 =$  Yield coefficient for butyrate = Coeficiente de rendimiento para ácido acético
- $Y_{Pr2} = 1.5 =$  Yield coefficient for butyrate = Coeficiente de rendimiento para ácido propiónico
- $Y_{But2} = 1.5 =$  Yield coefficient for butyrate = Coeficiente de rendimiento para ácido butírico
- $Y_{Ac2} = 0.5 =$  Yield coefficient for butyrate = Coeficiente de rendimiento para ácido acético
- $Y_{H2} = 0.22 =$  Yield coefficient for butyrate = Coeficiente de rendimiento para Hidrógeno [ $\frac{dm^3}{g}$ ]
- $Y_{CH4} = 142 =$  Yield coefficient for butyrate = Coeficiente de rendimiento para metano [ $\frac{dm^3}{g}$ ]

## ANEXO 2.

### PROGRAMA EN OCTAVE

```
function y = br12(x)

#           1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12

# [x] = fsolve (@br12, [0.1;0.1;0.4;0.1;0.1;0.1;0.11;0.1;0.24;0.1;0.6;1])

#BLOQUE 1. CONSTANTES

y= zeros( 12,1); #vector 6 filas y 1 columna

d1=0.0132 # tasa de dilución h-1

B=1; #coeficiente de biodegradabilidad

s0_in=35 #concentración inicial de celulosa -pulpa café

y1= 0.08; #coeficiente d rendimiento para bacterias acidogénicas

ypr= 4.2; #coeficiente de rendimiento de propionato

ybut= 2.1; #coeficiente de rendimiento de butirato

yac= 1.1; #coeficiente de rendimiento del acetato

yh2= 0.22; #coeficiente de rendimiento del Hidrógeno yh

mmax= 0.568; #coeficiente h-1

ks1= 3.914; #coeficiente de saturación para bacterias acetogénicos g/dm3

mprmax= 1/20; #h-1

kspr= 11/50; #coeficiente de saturación de propionato g/dm3

mbutmax= 1/20; #h-1

ksbut= 11/20; #coeficiente de saturación de butirato g/dm3

macmax= 1/40; #h-1

ksac= 8/10; # coeficiente de saturación de acetato g/dm3
```

ypr2= 3/2; # coeficiente de rendimiento para propionato

d2= d1/26.4 # coeficiente de dilución

ybut2= 3/2; # coeficiente de rendimiento para el butirato

yac2= 1/2; # coeficiente de rendimiento del acetato

ypr2= 3/2; # coeficiente de rendimiento de propionato

ych4= 142; #c coeficiente e de rendimiento de metano

#BLOQUE 2. EC. AUX.

m1 = (mmax\*x (2)) / (ks1+x (2));

mpr = (mprmax\*x (8)) / (kspr+x (8));

mbut = (mbutmax\*x (10)) / (ksbut+x (10));

mac = ((macmax\*x (12)) / (ksac\*x (12)));

#BLOQUE 3. EC. NO LINEALES

# (s0, s1, x1, pr1, but1, ac1)

# x1 x2 x3 x4 x5 x6

y (1) =-(d1\*x (1)) -(B\*x (3) \*x (1)) +(d1\*s0\_in); #dso\_dt

y (2) =-(d1\*x (2)) +(B\*x (3) \*x (1)) -((m1\*x (3)) /y1); #ds1\_dt

y (3) = (m1\*x (3)) -(d1\*x (3)); # dx1\_dt concentración de biomasa

y (4) = ((m1\*x (3))) -(d1\*x (4)); # dpr1\_dt formación de productos intermedios propionato

y (5) = ((m1\*x (3)) /ybut) -(d1\*x (5)); # dbut1\_dt formación de productos intermedios  
butirato

y (6) = ((m1\*x (3)) /yac) -(d1\*x (6)); #dac1\_dt formación de productos intermedios  
acetato

qh2=yh2\*m1\*x (3); #caudal de h2 en fase gaseosa

# xpr, pr2, xbut, but2, xac, ac2

# x7, x8, x9, x10, x11, x12

y (7) =mpr\*x (7)-d2\*x (7); #xpr-Dinámica de la población degradante de propionato con  
concentración xpr

y (8) = ((-mpr\*x (7)) /ypr2) +d2\*(x (4)-x (8)); #pr2-balance de propionato con  
concentración spr

y (9) = (mbut\*x (9)) -(d2\*x (9)); #xbut-dinámica de la población degradante del butirato  
con concentración xbut

y (10) = ((-mbut\*x (9)) /ybut2) +d2\*(x (5)-x (10)); #but2-balance de butirato con  
concentración sbut

y (11) = (mac\*x (11)) -(d2\*x (11)); #xac-dinámica de la población metanogenica con  
concentración xac

y (12) =-((mac\*x (11)) /yac2) +((mpr\*x (7)) /ypr2) +((mbut\*x (9)) /ybut2) +d2\*(x (6)-x  
(12)); #ac2-balance de acetato con concentración Sac

qch4= ych4\*mac\*x (11) # vel de flujo del metano en fase gaseosa

x (11)

endfunction



## ANEXO 3

### RESULTADOS ASPEN

Stream Name	Units	BIOMASA	AGUA	H2	5	6	BIOGAS	LIQUID
Phase		-	Liquid Phase	Liquid Phase	-	-	Vapor Phase	Liquid Phase
Temperature	°C	23,00	23,00	55,00	21,14	55,00	55,00	55,00
Pressure	bar	1,01	1,01	1,02	1,00	1,02	1,01	1,01
Enthalpy Flow	cal/sec	-15,0780213	-139,728332	-149,560708	-154,806353	-3,88689803	-0,76740607	-3,09903094
Mass Flows	kg/hr	0,6734	3,1839	3,4350	3,8572	0,3630	0,0758	0,2871
WATER		0,2755	3,1839	3,4350	3,4594	0,0065	0,0013	0,0053
GLYCEROL		0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0026	0,0000	0,0026
OLEIC-AC		0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0236	0,0000	0,0236
DEXTROSE		0,0617	0,0000	0,0000	0,0617	0,0843	0,0000	0,0843
ACETI-AC		0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0245	0,0011	0,0177
PROPI-01		0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0017	0,0000	0,0017
ISOBU-01		0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
NH3		0,0069	0,0000	0,0000	0,0069	0,0101	0,0092	0,0009
CO2		0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0136	0,0162	0,0002
C5H7NO2		0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0002
ARGININE		0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0038	0,0000	0,0038
THREONIN		0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0027	0,0000	0,0027
SERINE		0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0176	0,0000	0,0176
VALINE		0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0085	0,0000	0,0085
GLUTAMIC		0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0058	0,0000	0,0058
ASPARTIC		0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0031	0,0000	0,0031
ALANINE		0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0020	0,0000	0,0020
HYDROGEN		0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0004	0,0004	0,0000
METHANE		0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0015	0,0039	0,0000
CELLULOS		0,0679	0,0000	0,0000	0,0679	0,0285	0,0000	0,0285
HEMECELL		0,0069	0,0000	0,0000	0,0069	0,0031	0,0000	0,0031
TRIOLEIN		0,0274	0,0000	0,0000	0,0274	0,0027	0,0000	0,0027
XYLOSE		0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0004	0,0000	0,0004
ETHANOL		0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0022	0,0004	0,0017
KERATIN		0,2271	0,0000	0,0000	0,2271	0,1136	0,0432	0,0704
<b>Mass Fraction</b>								
WATER		0,4092	1,0000	1,0000	0,8969	0,0180	0,0172	0,0185
GLYCEROL		0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0071	0,0000	0,0089
OLEIC-AC		0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0651	0,0000	0,0823
DEXTROSE		0,0916	0,0000	0,0000	0,0160	0,2324	0,0000	0,2938
ACETI-AC		0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0674	0,0151	0,0617
PROPI-01		0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0047	0,0005	0,0058
ISOBU-01		0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
NH3		0,0102	0,0000	0,0000	0,0018	0,0278	0,1211	0,0030
CO2		0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0376	0,2137	0,0007
C5H7NO2		0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0008
ARGININE		0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0105	0,0000	0,0133
THREONIN		0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0075	0,0000	0,0095
SERINE		0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0486	0,0000	0,0614
VALINE		0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0233	0,0000	0,0295
GLUTAMIC		0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0161	0,0000	0,0204
ASPARTIC		0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0086	0,0000	0,0109
ALANINE		0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0056	0,0000	0,0071
HYDROGEN		0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0012	0,0057	0,0000
METHANE		0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0041	0,0513	0,0000
CELLULOS		0,1008	0,0000	0,0000	0,0176	0,0785	0,0000	0,0993
HEMECELL		0,0102	0,0000	0,0000	0,0018	0,0085	0,0000	0,0107
TRIOLEIN		0,0407	0,0000	0,0000	0,0071	0,0076	0,0000	0,0096
XYLOSE		0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0011	0,0000	0,0014
ETHANOL		0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0060	0,0058	0,0060
KERATIN		0,3373	0,0000	0,0000	0,0589	0,3128	0,5695	0,2452

## ANEXO 4.

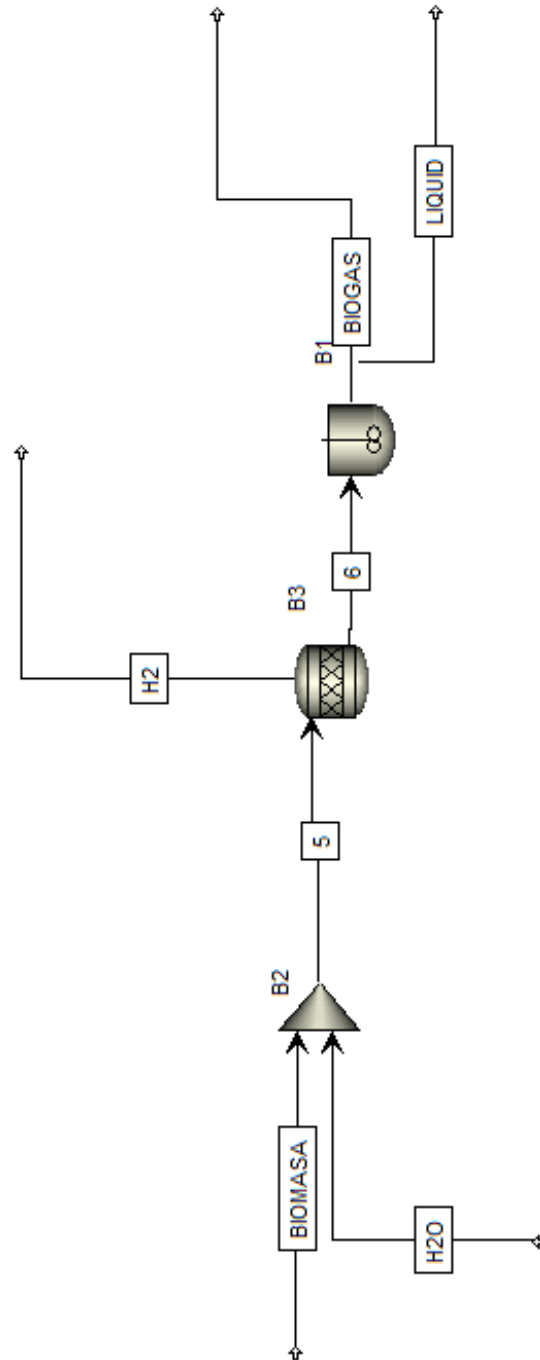
### PARÁMETROS ESTIMADOS POR UNIFAC

Componente i	Componente j	Fuente	Unidades de temperatura	AIJ	AJI	BIJ	BJI	CU
WATER	GLYCEROL	AP V100 VLE-HOC	C	-1,1513	-0,6068	237,724	136,791	0,3
WATER	ISOBU-01	AP V100 LLE-ASPEN C	C	9,5626	-8,8951	-1198,390	2034,580	0,2
WATER	NH3	AP V100 VLE-HOC	C	12,5209	-3,4282	-3799,510	516,320	0,3
WATER	CO2	AP V100 ENRTL-RK	C	10,064	10,0640	-3268,140	-3268,140	0,2
WATER	ACETI-AC	AP V100 VLE-HOC	C	3,3293	-1,9763	-723,888	609,889	0,3
WATER	PROPI-01	AP V100 VLE-HOC	C	3,273	-1,9109	-505,457	712,094	0,3
ACETI-AC	PROPI-01	AP V100 VLE-HOC	C	-3,0776	2,4452	1247,890	-966,961	0,3
PROPI-01	ISOBU-01	AP V100 VLE-HOC	C	0 0,0		-275,122	814,413	0,3
WATER	ETHANOL	AP V100 VLE-LIT	C	0 0,0		670,444	-55,170	0,3
GLYCEROL	ETHANOL	AP V100 VLE-LIT	C	0 0,0		208,732	384,169	0,6
OLEIC-AC	ETHANOL	AP V100 VLE-LIT	C	0 0,0		-172,878	490,981	0,3
ACETI-AC	ETHANOL	AP V100 VLE-HOC	C	0 0,0		-252,482	225,476	0,3
PROPI-01	ETHANOL	AP V100 VLE-HOC	C	0 0,0		-383,871	281,232	0,3
NH3	ETHANOL	AP V100 VLE-RK	C	0 0,0		-311,188	13,178	0,3
WATER	OLEIC-AC	R-P CES	C	0 0,0		4978,860	537,274	0,3
WATER	DEXTROSE	R-P CES	C	0 0,0		-354,669	190,677	0,3
WATER	C5H7NO2	R-P CES	C	0 0,0		1176,500	35,786	0,3
WATER	GLUTAMIC	R-P CES	C	0 0,0		778,160	-502,841	0,3
WATER	HYDROGEN	R-P CES	C	0 0,0		638,345	-449,670	0,3
WATER	METHANE	R-P CES	C	0 0,0		562,113	1948,870	0,3
WATER	HEMECELL	R-P CES	C	0 0,0		1010,600	-319,112	0,3
WATER	TRIOLEIN	R-P CES	C	0 0,0		16399,000	637,328	0,3
GLYCEROL	OLEIC-AC	R-P CES	C	0 0,0		1804,790	1100,310	0,3
GLYCEROL	DEXTROSE	R-P CES	C	0 0,0		-208,131	239,880	0,3
GLYCEROL	ACETI-AC	R-P CES	C	0 0,0		699,462	-473,096	0,3
GLYCEROL	PROPI-01	R-P CES	C	0 0,0		-152,065	259,937	0,3
GLYCEROL	ISOBU-01	R-P CES	C	0 0,0		-71,188	340,939	0,3
GLYCEROL	NH3	R-P CES	C	0 0,0		8349,180	-1654,890	0,3
GLYCEROL	CO2	R-P CES	C	0 0,0		1819,850	-855,737	0,3
GLYCEROL	C5H7NO2	R-P CES	C	0 0,0		246,934	629,756	0,3
GLYCEROL	GLUTAMIC	R-P CES	C	0 0,0		118,755	-287,182	0,3
GLYCEROL	HYDROGEN	R-P CES	C	0 0,0		30000,000	-2518,800	0,3
GLYCEROL	METHANE	R-P CES	C	0 0,0		-31,409	3030,570	0,3
GLYCEROL	HEMECELL	R-P CES	C	0 0,0		212,915	-131,043	0,3
GLYCEROL	TRIOLEIN	R-P CES	C	0 0,0		7480,100	2176,660	0,3
GLYCEROL	KERATIN	R-P CES	C	0 0,0		1403,910	3312,550	0,3
OLEIC-AC	DEXTROSE	R-P CES	C	0 0,0		2315,290	2194,650	0,3
OLEIC-AC	ACETI-AC	R-P CES	C	0 0,0		-282,449	1007,830	0,3
OLEIC-AC	PROPI-01	R-P CES	C	0 0,0		-296,853	725,332	0,3
OLEIC-AC	ISOBU-01	R-P CES	C	0 0,0		-285,487	566,569	0,3
OLEIC-AC	NH3	R-P CES	C	0 0,0		30000,000	-4779,690	0,3
OLEIC-AC	CO2	R-P CES	C	0 0,0		30000,000	-2694,400	0,3
OLEIC-AC	C5H7NO2	R-P CES	C	0 0,0		177,431	762,447	0,3
OLEIC-AC	GLUTAMIC	R-P CES	C	0 0,0		556,379	1351,960	0,3
OLEIC-AC	HYDROGEN	R-P CES	C	0 0,0		30000,000	-6180,030	0,3
OLEIC-AC	METHANE	R-P CES	C	0 0,0		9875,270	-1755,910	0,3
OLEIC-AC	HEMECELL	R-P CES	C	0 0,0		219,025	1087,550	0,3
OLEIC-AC	TRIOLEIN	R-P CES	C	0 0,0		-428,475	629,697	0,3
OLEIC-AC	KERATIN	R-P CES	C	0 0,0		-292,255	567,418	0,3
DEXTROSE	ACETI-AC	R-P CES	C	0 0,0		1690,510	-825,268	0,3
DEXTROSE	PROPI-01	R-P CES	C	0 0,0		-40,299	-26,246	0,3
DEXTROSE	ISOBU-01	R-P CES	C	0 0,0		-254,522	634,173	0,3
DEXTROSE	NH3	R-P CES	C	0 0,0		30000,000	-3092,520	0,3
DEXTROSE	CO2	R-P CES	C	0 0,0		4776,840	-1334,540	0,3
DEXTROSE	C5H7NO2	R-P CES	C	0 0,0		114,454	1116,620	0,3
DEXTROSE	GLUTAMIC	R-P CES	C	0 0,0		-316,030	-81,796	0,3
DEXTROSE	HYDROGEN	R-P CES	C	0 0,0		30000,000	-4479,020	0,3

Componente i	Componente j	Fuente	Unidades de temperatura	AIJ	AJI	BIJ	BJI	CIJ
DEXTROSE	HEMECELL	R-PCES	C	0 0.0		661,225	-464,439	0,3
DEXTROSE	TRIOLEIN	R-PCES	C	0 0.0		8795,750	4112,540	0,3
DEXTROSE	ETHANOL	R-PCES	C	0 0.0		-342,688	537,310	0,3
DEXTROSE	KERATIN	R-PCES	C	0 0.0		1598,230	5958,640	0,3
ACETI-AC	ISOBU-01	R-PCES	C	0 0.0		189,634	-136,604	0,3
ACETI-AC	NH3	R-PCES	C	0 0.0		1848,290	-875,162	0,3
ACETI-AC	CO2	R-PCES	C	0 0.0		-334,547	199,003	0,3
ACETI-AC	C5H7NO2	R-PCES	C	0 0.0		548,605	-299,805	0,3
ACETI-AC	GLUTAMIC	R-PCES	C	0 0.0		-470,886	682,030	0,3
ACETI-AC	HYDROGEN	R-PCES	C	0 0.0		2537,420	-1018,880	0,3
ACETI-AC	METHANE	R-PCES	C	0 0.0		-173,237	888,457	0,3
ACETI-AC	HEMECELL	R-PCES	C	0 0.0		-413,233	568,225	0,3
ACETI-AC	TRIOLEIN	R-PCES	C	0 0.0		1811,280	-308,485	0,3
ACETI-AC	KERATIN	R-PCES	C	0 0.0		664,617	333,156	0,3
PROPI-01	NH3	R-PCES	C	0 0.0		2723,790	-1055,640	0,3
PROPI-01	CO2	R-PCES	C	0 0.0		1479,240	-782,211	0,3
PROPI-01	C5H7NO2	R-PCES	C	0 0.0		548,284	-260,928	0,3
PROPI-01	GLUTAMIC	R-PCES	C	0 0.0		270,122	-196,894	0,3
PROPI-01	HYDROGEN	R-PCES	C	0 0.0		4079,030	-1256,490	0,3
PROPI-01	METHANE	R-PCES	C	0 0.0		-285,139	879,045	0,3
PROPI-01	HEMECELL	R-PCES	C	0 0.0		177,024	-152,061	0,3
PROPI-01	TRIOLEIN	R-PCES	C	0 0.0		1159,400	-402,154	0,3
PROPI-01	KERATIN	R-PCES	C	0 0.0		423,706	338,253	0,3
ISOBU-01	NH3	R-PCES	C	0 0.0		3902,250	-1235,380	0,3
ISOBU-01	CO2	R-PCES	C	0 0.0		1910,880	-894,220	0,3
ISOBU-01	C5H7NO2	R-PCES	C	0 0.0		519,723	-202,276	0,3
ISOBU-01	GLUTAMIC	R-PCES	C	0 0.0		290,477	-112,800	0,3
ISOBU-01	HYDROGEN	R-PCES	C	0 0.0		6928,040	-1547,930	0,3
ISOBU-01	METHANE	R-PCES	C	0 0.0		-360,951	848,812	0,3
ISOBU-01	HEMECELL	R-PCES	C	0 0.0		185,957	-91,973	0,3
ISOBU-01	TRIOLEIN	R-PCES	C	0 0.0		835,998	-414,430	0,3
ISOBU-01	ETHANOL	R-PCES	C	0 0.0		-1,739	-0,241	0,3
ISOBU-01	KERATIN	R-PCES	C	0 0.0		275,544	360,029	0,3
NH3	CO2	R-PCES	C	0 0.0		190,254	-164,832	0,3
NH3	C5H7NO2	R-PCES	C	0 0.0		-1473,370	6101,620	0,3
NH3	GLUTAMIC	R-PCES	C	0 0.0		-1596,800	7568,350	0,3
NH3	HYDROGEN	R-PCES	C	0 0.0		29,590	-26,108	0,3
NH3	METHANE	R-PCES	C	0 0.0		-298,988	373,223	0,3
NH3	HEMECELL	R-PCES	C	0 0.0		-1632,180	8007,170	0,3
NH3	TRIOLEIN	R-PCES	C	0 0.0		-15331,500	30000,000	0,3
NH3	KERATIN	R-PCES	C	0 0.0		-1472,170	6117,970	0,3
CO2	C5H7NO2	R-PCES	C	0 0.0		-963,620	2272,180	0,3
CO2	GLUTAMIC	R-PCES	C	0 0.0		-978,947	2359,210	0,3
CO2	HYDROGEN	R-PCES	C	0 0.0		-274,915	390,319	0,3
CO2	METHANE	R-PCES	C	0 0.0		14,263	43,035	0,3
CO2	HEMECELL	R-PCES	C	0 0.0		-1054,300	2726,900	0,3
CO2	TRIOLEIN	R-PCES	C	0 0.0		-8741,320	30000,000	0,3
CO2	ETHANOL	R-PCES	C	0 0.0		-656,263	1097,880	0,3
CO2	KERATIN	R-PCES	C	0 0.0		-847,786	1782,420	0,3

Componente i	Componente j	Fuente	Unidades de temperatura	AIJ	AJI	BIJ	BJI	CIJ
C5H7NO2	GLUTAMIC	R-PCES	C	0 0.0		91,817	118,685	0,3
C5H7NO2	HYDROGEN	R-PCES	C	0 0.0		13809,600	-1967,650	0,3
C5H7NO2	METHANE	R-PCES	C	0 0.0		-317,553	1226,140	0,3
C5H7NO2	HEMECELL	R-PCES	C	0 0.0		-95,581	-1967,650	0,3
C5H7NO2	TRIOLEIN	R-PCES	C	0 0.0		2287,130	151,164	0,3
C5H7NO2	ETHANOL	R-PCES	C	0 0.0		-71,074	498,967	0,3
C5H7NO2	KERATIN	R-PCES	C	0 0.0		591,588	899,168	0,3
GLUTAMIC	HYDROGEN	R-PCES	C	0 0.0		19073,000	-2179,230	0,3
GLUTAMIC	METHANE	R-PCES	C	0 0.0		-199,329	1773,480	0,3
GLUTAMIC	HEMECELL	R-PCES	C	0 0.0		184,341	-163,515	0,3
GLUTAMIC	TRIOLEIN	R-PCES	C	0 0.0		4717,070	1092,340	0,3
GLUTAMIC	ETHANOL	R-PCES	C	0 0.0		1251,070	-665,245	0,3
GLUTAMIC	KERATIN	R-PCES	C	0 0.0		1020,860	1704,700	0,3
HYDROGEN	METHANE	R-PCES	C	0 0.0		-454,518	648,251	0,3
HYDROGEN	HEMECELL	R-PCES	C	0 0.0		-2159,200	18486,200	0,3
HYDROGEN	TRIOLEIN	R-PCES	C	0 0.0		-19734,900	30000,000	0,3
HYDROGEN	ETHANOL	R-PCES	C	0 0.0		-1223,640	3829,610	0,3
HYDROGEN	KERATIN	R-PCES	C	0 0.0		-2075,180	16320,000	0,3
METHANE	HEMECELL	R-PCES	C	0 0.0		1442,510	-271,867	0,3
METHANE	TRIOLEIN	R-PCES	C	0 0.0		-7588,130	30000,000	0,3
METHANE	ETHANOL	R-PCES	C	0 0.0		1193,750	-265,477	0,3
METHANE	KERATIN	R-PCES	C	0 0.0		-910,592	2048,200	0,3
HEMECELL	TRIOLEIN	R-PCES	C	0 0.0		3410,490	-1967,650	0,3
HEMECELL	ETHANOL	R-PCES	C	0 0.0		385,041	-291,900	0,3
HEMECELL	KERATIN	R-PCES	C	0 0.0		730,166	1186,630	0,3
TRIOLEIN	ETHANOL	R-PCES	C	0 0.0		-119,491	1972,500	0,3
TRIOLEIN	KERATIN	R-PCES	C	0 0.0		2359,590	-978,492	0,3
ETHANOL	KERATIN	R-PCES	C	0 0.0		394,293	695,475	0,3

ANEXO 5  
FLOWSHEET ASPEN PLUS



## **ANEXO 6**

### **RECOMENDACIONES**

Se debe tener en cuenta para un próximo programa que intente simular la digestión anaerobia, primero todas las reacciones que intervengan en el proceso de las cuatro etapas de la digestión anaerobia además en las ecuaciones de balance de masa se deben tener en cuenta ecuaciones relacionadas con inhibidores como el amoníaco o el pH

En la medida de lo posible utilizar biomasa que contengan altos contenidos de celulosa para maximizar la producción de Hidrógeno y metano en los biorreactores. Para la simulación se recomienda emplear todas las reacciones involucradas en la etapa de la acidogénesis, con el fin que maximizar la producción de hidrógeno, así mismo es importante implementar una torre de separación que permita la obtención de hidrógeno, teniendo en consideración que la mezcla de la cuál debe ser retirada está en calidad de líquido y vapor.