

**SIMULACIÓN DEL PROCESO DE PRODUCCIÓN DE BIOETANOL APARTIR
DE BIOMASA RESIDUAL DE MICROALGA OBTENIDA COMO
SUBPRODUCTO DE LA PRODUCCIÓN DE BIODIESEL DE TERCERA
GENERACIÓN**

PETER GIOVANY CAMACHO CADENA

JOHN JAIRO MARTINEZ GONZALEZ

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISICOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2011

**SIMULACIÓN DEL PROCESO DE PRODUCCIÓN DE BIOETANOL APARTIR
DE BIOMASA RESIDUAL DE MICROALGA OBTENIDA COMO
SUBPRODUCTO DE LA PRODUCCIÓN DE BIODIESEL DE TERCERA
GENERACIÓN**

PETER GIOVANY CAMACHO CADENA

JOHN JAIRO MARTINEZ GONZALEZ

Trabajo de grado para obtener el título de Ingeniero Químico

Director: Dr. Sc. Viatcheslav Kafarov

Co-Director: Ing. Yeniffer Pardo Cárdenas

Ing. Yeimmy Yolima Peralta Ruiz

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISICOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2011

Dedico este trabajo principalmente a Dios por darme la vida y todo lo que tengo. A mi familia, especialmente a mi Madre Edivijes Cadena Sanches, por todo su apoyo, porque desde siempre me enseñó a buscar lo mejor para mi vida desde la educación, como la vía más segura hacia el éxito. A mis hermanos Diego, Wilmer, Clara, Yurley, por estar siempre a mi lado cuando lo necesito y otorgarme su apoyo, a todos mis amigos con quienes compartí y experimente una formación profesional, y contribuyeron de alguna manera a la culminación de las metas trazadas.

Peter Giovany Camacho Cadena

AGRADECIMIENTOS

Agradecemos al Departamento Administrativo de Ciencia, Tecnología e Innovación COLCIENCIAS, los proyectos de CT y CT 475-2007 272-2008, al Centro de investigación para el Desarrollo Sostenible en Industria y Energía CIDES y a la Ingeniera Viviana Quintero, por toda la colaboración ofrecida durante la realización de este proyecto.

TABLA DE CONTENIDO

1. INTRODUCCIÓN	14
2. GENERALIDADES	15
2.1 El bioetanol en Colombia.	15
2.2 Microalgas	17
2.2.1 Especie de microalga.....	17
2.2.2 Biomasa residual de microalga libre de lípidos	18
3.SISTEMAS TECNOLÓGICOS	19
3.1 Sacarificación y Cofermentación Simultaneas (SSCF).....	19
3.2 Sacarificación y Fermentación Simultánea (SSF)	19
3.3 Sacarificación y fermentación separadas (utilizando hidrólisis ácida)	20
4. METODOLOGIA	20
4.1 SELECCIÓN DE TECNOLOGIAS.....	21
4.1.1 Rutas Tecnológicas con hidrólisis Enzimática e hidrólisis ácida.....	21
4.1.2 Destilación	22
5. SIMULACIÓN DEL PROCESO EN ASPEN PLUS.....	23
5.1 Integración energética	24
6. RESULTADOS Y ANALISIS	25
6.1 Integración energética	29
6.2 Resultados de integración energética para la ruta 1 (sscf) utilizando tamices moleculares	32
7. CONCLUSIONES	34
8. REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS	35
10. ANEXOS	39

LISTA DE TABLAS

TABLA 1. Resultados de las corrientes de salida de la ruta 1 (SSCF).....	26
TABLA 2. Resultados de las corrientes de salida de la ruta 2 (SSF)	26
TABLA 3. Resultados de las corrientes de salida de la ruta 3	27
TABLA 4. Comparación entre el caso base y los diseños seleccionados ruta 1 ...	29
TABLA 5. Comparación entre el caso base y los diseños seleccionados ruta 2 ...	29
TABLA 6. Comparación entre el caso base y los diseños seleccionados ruta 3 ...	30
TABLA 7. Temperaturas del punto pinch para cada una de las rutas simuladas. .	31
TABLA 8. Comparación de requerimientos energéticos entre la destilación con tamices moleculares y destilación extractiva.....	33

TABLA DE ANEXOS

ANEXO 1 Países productores de bioetanol a nivel mundial año 2010	39
ANEXO 2 Especies de algas y microalgas utilizadas para la producción de bioetanol.....	40
ANEXO 3 Rendimientos experimentales de producción de bioetanol apartir de diferentes materias primas	41
ANEXO 4 Componentes suministrados al simulador aspen plus	42
ANEXO 5 Especificaciones de la simulación para la ruta 1	43
ANEXO 6 Especificaciones de la simulación para la ruta 2.....	44
ANEXO 7 Especificaciones de la simulación para la ruta 3.....	45
ANEXO 8 Características de las corrientes utilizadas para integración energética en cada ruta	46
ANEXO 9 Curvas compuestas.....	48
ANEXO 10 Esquema de las redes de intercambio de calor	52
ANEXO 11 Esquemas de simulación en aspen plus para las tres rutas.....	61

RESUMEN

TITULO: EVALUACIÓN DEL PROCESO DE PRODUCCIÓN DE BIOETANOL APARTIR DE BIOMASA RESIDUAL DE MICROALGA LIBRE DE LIPIDOS UTILIZANDO METODOLOGIAS DE INTEGRACION DE PROCESOS*

AUTORES: PETER GIOVANY CAMACHO CADENA, JOHN JAIRO MARTÍNEZ GONZÁLEZ**

PALABRAS CLAVES: Bioetanol, Microalgas, Integración de procesos, Integración energética, Simulación.

DESCRIPCIÓN: Se evaluaron tres alternativas de tecnológicas para la producción de bioetanol de tercera generación obtenido a partir de biomasa residual de microalga libre de lípidos, utilizando metodologías de integración de procesos. Con el objetivo de identificar mejoras en el proceso y presentar una comparación entre las diferentes tecnologías de producción de etanol utilizando biomasa de microalgas. Se simularon tres rutas tecnológicas, la primera consistió en una Sacarificación y co-Fermentación simultánea (SSCF) y en la etapa de deshidratación de etanol para esta ruta, se implementaron dos tecnologías de separación, destilación extractiva y destilación con tamices moleculares. Se estableció una comparación entre las tecnologías de separación. La segunda ruta consistió en la sacarificación y Fermentación Simultanea (SSF) y destilación extractiva. La tercera ruta se desarrolló utilizando hidrólisis acida y fermentación en etapas separadas y destilación extractiva. De los resultados de la simulación se determinó que la ruta 1 (SSCF) presento una mayor producción de bioetanol reportando un flujo de 8028 Kg/h, comparada con la ruta 2 y 3, las cuales reportaron flujos de 6840 Kg/h y 6012 Kg/h respectivamente. Adicionalmente se calculó que la ruta1 requiere 2120,742 MJ/h y 617107,475 MJ/h en servicios de calentamiento y enfriamiento. Mientras que la ruta 2 requirió 507307,912 KJ/h y 534821,507 MJ/h y la ruta 3 700381,05 MJ/h y 609802,3 MJ/h. La integración energética realizada, utilizando el simulador Aspen HX-Net 2006.5, genero una reducción de 12494,897 MJ y 12264,9 MJ en servicios energéticos de calentamiento y enfriamiento para la ruta 1, 41190,438 MJ y 41190438,8 MJ para la ruta 2 y 222631,972 MJ y 21263,672 MJ para la ruta 3 respectivamente. Estos resultados demuestran que la tecnología SSCF denominada ruta 1, presentó los mejores rendimientos de producción de bioetanol y adicionalmente registro los menores requerimientos energéticos respecto a las rutas 2 y 3.

*Trabajo de Grado

**Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química.

Director: Dr. Sc. Viatcheslav Kafarov. Co-directoras: Yeniffer Pardo Cárdenas, Yeimmy Yolima Peralta Ruiz.

ABSTRACT

TITLE: EVALUATION OF THE BIOETHANOL PRODUCTION PROCES BY MICROALGAE RESIDUAL BIOMASS WITHOUT LIPIDS USING PROCESS INTEGRATION METHODOLOGIES*

AUTHORS: PETER GIOVANY CAMACHO CADENA - JOHN JAIRO MARTÍNEZ GONZÁLEZ**

KEY WORDS: Bioethanol, microalgae, process integration, energy integration, simulation.

DESCRIPTION: Three technology alternatives for the third generation bioethanol production by microalgae residual biomass without lipids were evaluated, using process integration methodologies. This is for identifying improvements in the process and to present a comparison between the different ethanol production technologies using microalgae biomass. Three technologic routes were simulated, the first one consisted of simultaneous saccharification and co-fermentation (SSCF) and in the ethanol dehydration for this rout, two separation technologies were implemented, extractive and molecular sieves distillation, and both distillation technologies were compared. The second route consisted in simultaneous saccharification and fermentation (SSF) and extractive distillation. The third were developed using separated acid hydrolysis and fermentation and extractive distillation. In the simulation results were determined that the first rout (SSCF) presented a larger bioethanol production reporting a flow of 8028 Kg/h, compared with the routes 2 and 3, which reported 6840 Kg/h and 6012 Kg/h flows respectively. Additionally were reported a requirement of 2120,742 MJ/h and 617107,475 MJ/h in heating and cooling services for rout 1. While the rout 2 required 507307,912 MJ/h and 534821,507 MJ/h and the rout 3 700381,05 MJ/h and 609802,3 MJ/h respectively. The energetic integration made using Aspen HX-Net 2006.5 simulator, generate a 12494,897 MJ/h and 12264,9 MJ/h reduction in heating and cooling energetic services for the rout 1, 41190,438 MJ/h and 41190438,8 MJ/h for the rout 2 and 222631,972 MJ/h and 21263,672 MJ/h for the rout 3 respectively. This results show that the SSCF technology as the rout 1, presented the best bioethanol production yields and additionally registered the lowest energetic requirements compared with the routes 2 and 3.

*Bachelor degree project

**Physicochemical Engineerings Faculty. Chemical Engineering School

Director: Dr.Sc. Viatcheslav Kafarov Co-directors: : Yeniffer Pardo Cárdenas, Yeimmy Yolima Peralta Ruiz.

1. INTRODUCCIÓN

Existe un creciente interés en el uso de alcohol carburante como sustituto de los combustibles fósiles, tales como gasolina y diesel. La mayor ventaja del bioetanol estriba en que puede obtenerse de recursos renovables como la biomasa, evitando así la contribución neta a la atmósfera de gases con efecto invernadero. De esta manera, el CO₂ producto de la combustión es nuevamente fijado por la biomasa durante su crecimiento.

Las tecnologías utilizadas actualmente en la producción de bioetanol se basan en la fermentación de la glucosa, que proviene del procesamiento industrial de vegetales ricos en azúcares, almidones o celulosa; los cuales en su mayoría, son parte importante en la dieta de las personas. El uso de estas materias primas afecta las reservas de alimentos, además generan grandes impactos ambientales a sus ecosistemas, ya que se requieren elevadas extensiones de tierra que tendrían que destinarse a su cultivo. Por esta razón, se están estudiando nuevas posibilidades que hagan viable la producción sostenible de bioetanol, como es el caso de las microalgas, las cuales ya se han utilizado como materia prima para la producción de energías renovables [1]. El estudio propuso una orientación en sistemas de producción de bioetanol utilizando como materia prima microalgas, los procesos fueron simulados debido a que no existen estudios que permitan establecer una caracterización completa de esta materia prima en la producción de bioetanol.

En este trabajo, se utilizó el software ASPEN plusTM, para simular el sistema de producción de bioetanol, se usó la especie *Chlorella* libre de lípidos, implementó dos tecnologías de hidrólisis enzimática existentes (SSCF, SSF) y una denominada ruta independiente utilizando hidrólisis ácida. Adicionalmente, se evaluó el proceso de producción de bioetanol, mediante la metodología de

integración de procesos, y se determinó los requerimientos energéticos de cada ruta simulada. Finalmente se planteó un diseño de red de intercambio de calor para suplir los servicios externos de energía para cada ruta, con el fin de un aprovechamiento adecuado de la energía de las corrientes de proceso, lo que implicó un ahorro energético, característica de gran importancia para determinar la eficiencia y desempeño de un proceso.

2. GENERALIDADES

El bioetanol puede producirse a partir de cualquier materia prima que pueda ser convertida en azúcar fermentable. En consecuencia, las materias primas para la obtención de bioetanol se pueden clasificar en tres grandes grupos: Las sustancias ricas en sacarosa, en almidón y en celulosa. Las microalgas pueden ser utilizadas como materia prima para la producción de bioetanol y presentan muchas ventajas respecto a otras materias primas [2].

2.1 El bioetanol en Colombia.

En Colombia se han tomado medidas encaminadas a mitigar el impacto negativo que producen los combustibles de origen fósil hacia el medio ambiente, la legislación sobre alcoholes carburantes actualizó al país sobre la necesidad mundial de disminuir las emisiones de contaminantes atmosféricos de los vehículos automotores. Para tales efectos, se ha propuesto el programa de alcoholes carburantes, basado en tres objetivos fundamentales:

1. Disminuir la dependencia de hidrocarburos fósiles en el país
2. Contribuir al mejoramiento ambiental y, tal vez el más importante,

3. Generar desarrollo, empleo y cumplir con el marco regulatorio de manejo de combustibles.

De acuerdo al anterior panorama a nivel mundial y nacional, se han venido desarrollando estrategias para mejorar la producción de bioalcohol a partir de distintas materias primas, entre las cuales podemos destacar las microalgas, dado que estas no requieren disminuir o cambiar tipos de producción con fines de consumo humano. En la gráfica 1 se muestra, el comportamiento de la producción mundial de etanol según su uso (combustible, industrial, bebidas), durante las últimas décadas, donde se observa un alto crecimiento en el uso de bioetanol.

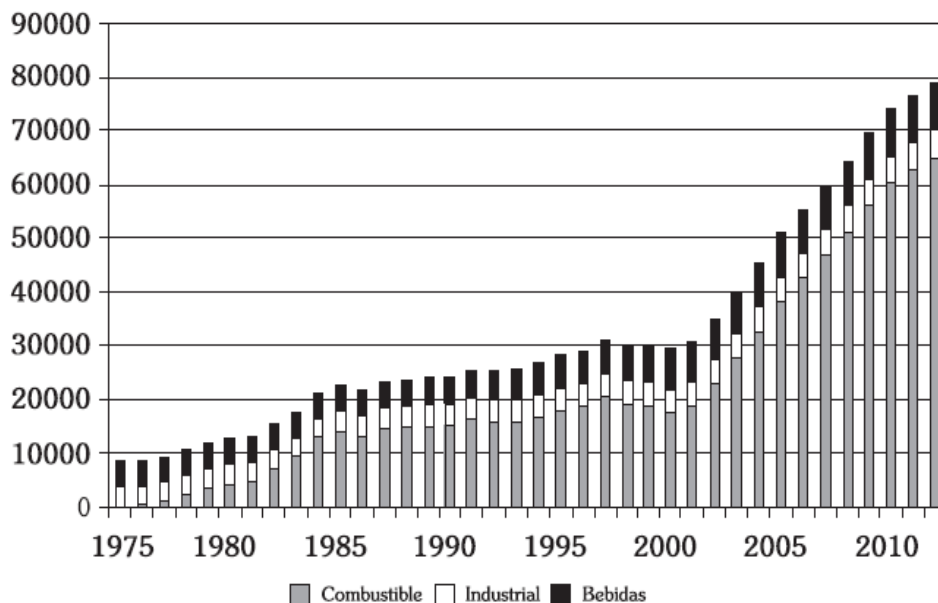


Figura 1. Producción de alcohol para diferentes usos (millones de litros)

Fuente: Ministerio de Agricultura, Estrategia de desarrollo de biocombustibles implicaciones para el sector agropecuario < www.corpoica.org.co>.

La Agencia Internacional de Energía (IEA por sus siglas en inglés), predice que el etanol tiene el potencial de suplir el 10% de la gasolina utilizada en el mundo para el año 2025 y el 30% en 2050, comparado con el 2% del año 2005. Actualmente, el

bioetanol se produce de una gran variedad de productos agrícolas como caña, maíz, remolacha, trigo, cebada, yuca, entre otros, sin embargo la producción mundial se basa principalmente en la caña de azúcar (Brasil) y el maíz (Estados Unidos). En el anexo 1, se presentan los principales países productores de bioetanol [3].

2.2 Microalgas

Las microalgas son un conjunto heterogéneo de microorganismos fotosintéticos unicelulares procariotas (cianobacterias) y eucariotas, que se localizan en diversos ambientes, bajo un amplio rango de temperaturas, pH y disponibilidad de nutrientes.

Las microalgas pueden proporcionar materia prima para diferentes tipos de combustibles renovables como el bioetanol, biodiesel, metano, hidrógeno, etc. Estos microorganismos presentan ciertas ventajas respecto a otros cultivos energéticos entre las que se destacan, una alta velocidad de crecimiento, alta producción de biomasa, bajo uso de la tierra, utilización de terrenos no aptos para cultivos de producción alimenticia. Además, tienen una gran capacidad para la producción de bioetanol por su riqueza en carbohidratos y el bajo contenido de lignina, un componente estructural de las plantas y una sustancia recalcitrante que puede dificultar el proceso de producción de biocombustible de segunda generación [4].

2.2.1 Especie de microalga

Existen diversas especies de algas y microalgas, que pueden ser utilizadas como materia prima para la producción de bioetanol, algunas de estas son presentadas en el Anexo 2. En este trabajo de investigación se tomara la microalga *chlorella* sp, en base seca, tiene una densidad de 0,65 g/cm³, su composición bioquímica es: α-

celulosa (15,4%), hemicelulosa (31%), proteína (27%), lípidos (17,4%) y ácidos grasos (9,2%) [5].

2.2.2 Biomasa residual de microalga libre de lípidos

Se considera como biomasa residual de microalga libre de lípidos, la fracción de microalga, resultado de un determinado proceso de extracción de lípidos. Después de este proceso, la composición bioquímica estará en ausencia de lípidos pero rica en carbohidratos, proteínas y demás componentes.

Los compuestos de interés para producir etanol contenidos en este tipo de biomasa son, α -celulosa que es un polisacárido compuesto de moléculas de glucosa y hemicelulosa que es un heterosacarido compuesto por xilosa, arabinosa, galactosa, manosa, glucosa y ácido glucurónico [6,7,8].

2.3 Integración energética

El análisis del punto *pinch* es una metodología para el diseño de sistemas de intercambio de calor más eficientes que llevan a un mejor diseño del proceso a través de consideraciones sistemáticas para el mejor consumo de energía, en la inversión de capital y en la reducción de emisiones [9]. Esta tecnología demuestra que es posible el establecimiento de diseños de intercambio térmico con un número mínimo tanto de unidades de intercambio de calor como el área de transferencia de calor, maximizando la recuperación de calor y distribuyendo en forma óptima el uso de los servicios industriales [9,10]. Para el caso de estudio, se implementó integración energética en cada una de las rutas simuladas, para determinar los requerimientos mínimos de energía y se calcularon las redes de intercambio de calor que minimizan este consumo energético.

3. SISTEMAS TECNOLÓGICOS

El proceso de producción de bioetanol a partir de biomasa residual de microalgas libre de lípidos, se desarrolla en 3 etapas: Hidrólisis, Fermentación y Destilación.

El procesamiento de biomasa mediante hidrólisis enzimática puede ser realizado mediante, Hidrólisis y fermentación simultánea, Hidrólisis y co-fermentación simultánea, resultado de las diversas configuraciones de cada una de las etapas principales (hidrólisis y fermentación) del proceso [11,12]. Por otra parte el proceso de producción de bioetanol a partir de microalgas utilizando hidrolisis acida, se lleva a cabo en 4 etapas: Hidrólisis, Neutralización, Fermentación y Destilación [13].

3.1 Sacarificación y Cofermentación Simultaneas (SSCF⁵)

Se realiza la hidrólisis y la fermentación de glucosa y xilosa como productos principales, simultáneamente. La hidrólisis reduce la celulosa y hemicelulosa a hexosas y pentosas, y simultáneamente se fermentan con *Zimomonas mobilis* y *Saccharomices cerevisiae* en un solo paso integrado [14,15]. Esta reportado que las velocidades de producción de glucosa y hexosa no tienen un gran impacto inhibitorio en la hidrólisis enzimática ya que sus concentraciones son bajas, pero la presencia de alcohol es un inhibidor en la velocidad de crecimiento específica y acelera la muerte celular [16].

3.2 Sacarificación y Fermentación Simultánea (SSF⁶)

Esta técnica de integración del proceso de producción de bioetanol a partir de polisacáridos, es una de las más prometedoras debido a que se usa un solo reactor para la hidrolisis enzimática y fermentación, mejorando el rendimiento de

⁵Por sus siglas ingles *Simultaneous Scharification and co-Fermentation*

⁶Por sus siglas ingles *Simultaneous Scharification and Fermentation*

la conversión de azúcares a etanol [16]. La clave del proceso SSF es su habilidad para degradar la celulosa y convertir rápidamente la glucosa en etanol.

Esta técnica puede presentar inconvenientes por la presencia de etanol durante la hidrólisis comportándose como un posible inhibidor de la enzima y de las bacterias fermentadoras, como también lo es la diferencia de temperaturas a las que actúan la enzima y las bacterias [17].

3.3 Sacarificación y fermentación separadas (utilizando hidrólisis ácida)

Dentro de los procesos de hidrólisis ácida más desarrollados, en el cual utiliza la combinación de ácido diluido y ácido concentrado. El ácido diluido es usado bajo condiciones suaves para la pre-hidrólisis de la hemicelulosa, logrando altas recuperaciones de la xilosa al evitar o reducir su descomposición a furfural ($C_5H_4O_2$). Mientras el ácido concentrado se utiliza para la extracción de la celulosa en donde el ácido destruye los enlaces de hidrógeno que unen las cadenas adyacentes a la glucosa anhidra perdiendo su estructura cristalina; de esta forma la celulosa aumenta su porosidad, facilita la introducción de agua en su estructura y presenta el efecto de hinchamiento [18].

4. METODOLOGIA

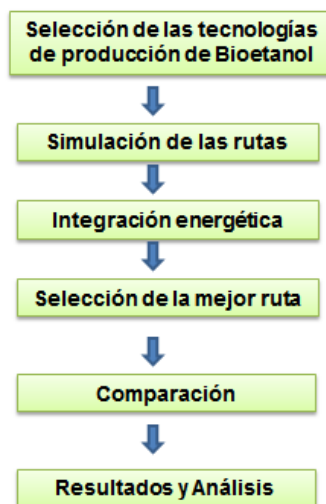


Figura 2. Diagrama de la metodología aplicada

Fuente: Autores

La metodología aplicada (Figura 2), consistió en la comparación de las tres rutas simuladas para el proceso de producción de bioetanol a partir de biomasa libre de lípidos. Para la simulación de las tipologías se seleccionó la misma corriente de entrada (34000Kg/h) y condiciones de operación, con una composición de celulosa (15,4%), hemicelulosa (31%) y proteína (27%) [5,19].

4.1 SELECCIÓN DE TECNOLOGIAS

De la revisión bibliográfica se seleccionó tres rutas tecnológicas dos de ellas implican hidrólisis enzimática SSCF y SSF, y la tercera utiliza hidrólisis ácida.

4.1.1 Rutas Tecnológicas con hidrólisis Enzimática - hidrólisis ácida

Debido a las características que presentan las tecnologías de hidrólisis enzimática, entre las que se destaca, la disminución de costos de equipos, los requerimientos de energía, la integración entre las etapas principales del proceso y gran factibilidad económica, análisis determinados mediante simulación [5,19]. Se seleccionaron las tecnologías SSCF y SSF.

La hidrólisis enzimática (Sacarificación) en las rutas SSCF y SSF, se realizó usando celulosa AP3 con concentración de 5 FPU⁷/g sustrato a 37 °C para la reducción de celulosa a hexosas y hemicelulosa a pentosas y obteniendo celobiosa en cantidades muy bajas, la glucosa y la xilosa fueron usadas como estándar para la medición de reducción de azúcares [18]. Las pentosas como xilosa y arabinosa son inmediatamente fermentadas por algunas cepas nativas, usualmente con bajas conversiones [19]. Las pentosas que no se pueden fermentar en el paso anterior (cetosa de xilosa y arabinosas), son fermentadas a etanol por *S.cerevisiae*.

⁷Por sus siglas en ingles. *Filter paper units*

La hidrólisis ácida fue usada en la tercera ruta como otra alternativa para la extracción y reducción de los carbohidratos presentes en la biomasa libre de lípidos, en la cual se obtuvo principalmente glucosa, xilosa y celobiosa. La hidrólisis ocurre a 121 °C y 1 atm, con una concentración de ácido sulfúrico del 0,01451 (p/p), con una conversión de 84% [20]. Las corrientes obtenidas en cada una de las rutas luego de la etapa de pretratamiento/hidrólisis fueron fermentadas, como se citó anteriormente; con *S. cerevisiae* y *Z. móbilis*. Finalmente, las corrientes producto de la etapa de fermentación son alimentadas a un proceso de destilación.

4.1.2 Destilación

En la primera etapa se utilizó destilación convencional para elevar la concentración de etanol hasta un 50%, luego fue posible obtener un destilado con una composición del 91.4% mediante una columna de rectificación, finalmente se utilizó una etapa de destilación extractiva y con tamices moleculares para elevar la concentración de etanol hasta 99.5%.

Se seleccionó la destilación extractiva en una de las rutas cada dado los bajos costos unitarios que esta representa en comparación con la tecnología de tamices moleculares, además del consumo energético, otro parámetro importante en la selección de la mejor alternativa tecnológica, son los costos de inversión inicial y de operación que implican la implementación de las tecnologías para la etapa de separación. La deshidratación por tamices moleculares incurre en elevados costos de capital como consecuencia de la complejidad del sistema de automatización y control, que implica el manejo alternado de diferentes regímenes de presión durante la operación del sistema de tamices, característico de la tecnología de adsorción por vaivén de presión (*Pressure Swing Adsorption, PSA*) [21].

Por otra parte, la producción de bioetanol anhidro utilizando destilación extractiva con glicerol, reporta bajos requerimientos energéticos en comparación con otros

sistemas convencionales, lo que la convierte en una buena alternativa [22]. Adicionalmente, se ha establecido que el glicerol es uno de los solventes que presenta los menores consumos energéticos, sin embargo, los tamices moleculares reportan una disminución energética de 759 MJ comparada con la destilación extractiva, pero los costos unitarios son muchos más altos que los requeridos por la destilación extractiva, como se citó anteriormente [12,22]. Por tal motivo, en este estudio se implementó destilación extractiva y destilación con tamices moleculares en la tecnología de hidrólisis enzimática SSCF para presentar una comparación entre las dos tecnologías de separación.

5 SIMULACIÓN DEL PROCESO EN ASPEN PLUS

Para la simulación del proceso de producción de bioetanol a partir de biomasa libre de lípidos, se utilizó el software ASPEN PlusTM. La estimación de las propiedades de los componentes en ASPEN Plus, se realizó utilizando el modelo termodinámico NRTL (*Non-Random Two Liquid*), Este modelo se escoge debido a que sistema es bifásico, con presiones de operación menores a 10 atmosferas y los componentes son sustancias polares no electrolitos.

Para la inclusión de los componentes al simulador, se utilizaron los resultados obtenidos por el Laboratorio Nacional de Energía Renovable (NREL por sus siglas en ingles), desarrollado especialmente para Biocombustibles. Los componentes en la alimentación del proceso y los posibles flujos de productos se definen en la especificación de componentes (ver Anexo 4).

El proceso se simuló en estado estacionario, las etapas de separación fueron simuladas en estado de equilibrio. Además, la corriente de entrada de biomasa libre de lípidos se especificó como una corriente MIXCISLD Aspen PlusTM tiene una amplia base de datos para la especificación de componentes puros y propiedades [23]. Los esquemas de simulación obtenidos para cada una de las rutas seleccionadas se pueden observar en el anexo 11.

5.1 Integración energética

Siguiendo el análisis de punto *pinch*, el cual está basado en diagramas globales de Temperatura Vs Entalpía, que representan el cambio de energía que deben sufrir las corrientes frías y calientes en un proceso, la curva formada por las corrientes calientes se dibuja por encima de las frías y para determinar los mínimos requerimientos externos de energía se acercan las curvas compuestas hasta que en el punto más cercano de las gráficas se cumpla un determinado valor de diferencia de temperatura llamado DTmin [24,25]. . Para esto, se utilizó el software Aspen HX-Net, se incluyeron las corrientes representativas de cada ruta simulada en Aspen plusTM y se calculó la mejor red de intercambio de calor. Fueron generados 10 diseños para cada ruta y seleccionados los dos mejores diseños (ver anexo 10), para establecer finalmente la red de intercambio de calor que representara un ahorro energético significativo.

Para la selección de la mejor red de intercambio energético, se estableció un caso base, el cual representó los requerimientos energéticos del sistema sin integración energética, y 10 diseños implementando integración energética para el sistema de producción de etanol. Los 10 diseños fueron comparados respecto a valores requeridos en servicios industriales, seleccionando finalmente los dos mejores diseños, y estableciendo una determinación del diseño que represente un menor costo energético en el sistema de producción de bioetanol a partir de biomasa residual de microalga libre de lípidos.

Los criterios de selección (soportados en la literatura) para los modelos generados, se fundamentaron en el valor de energía calculado para los servicios de calentamiento y enfriamiento, y en el costo capital de dichos servicios, los cuales fueron comparados con un caso base (Tablas 4, 5, 6). Este caso base, se obtiene mediante el simulador y es analizado, dado que es posible determinar los requerimientos energéticos del sistema de producción utilizando servicios externos

sin la implementación de integración energética, y los requerimientos energéticos aplicando integración. De esta forma, se propuso una comparación entre los dos diseños seleccionados y el caso base, para finalmente determinar el mejor modelo de integración energética en cada una de las rutas [25].

6. RESULTADOS Y ANALISIS

En las tablas 1, 2 y 3 se resumen las especificaciones de las corrientes de salida de cada uno de los equipos principales en cada ruta. Por otro parte, a diferencia de otras materias primas como el bagazo de caña, donde es necesario realizar pretratamiento de la biomasa en un proceso independiente y un proceso de desintoxicación, con el objetivo de evitar la inhibición de los agentes biológicos (enzimas, levaduras y bacterias) en la siguiente etapa (hidrólisis y fermentación). En el proceso de producción de etanol a partir de biomasa de microalgas libre de lípidos, no es necesaria la implementación de procesos de desintoxicación, adicionalmente, el pretratamiento y la hidrólisis pueden realizarse en un sola etapa.

Tabla 1. Resultados de las corrientes de salida de la RUTA 1 (SSCF).

	SSCF	D-T
Flujo másico [Kg/s]	56,66	2,26
Temperatura [K]	314,15	351,31
Presión [Pa]	101325	101325
COMPONENTES	FLUJO MÁSIKO (Kg/s)	
Agua	47,52	0,022
Xilosa	0,01	0
Hemicelulosa	0	0
Celulosa	0	0
Glucosa	0,01	0
Oxígeno	0,02	0
Amoniaco	3,6	0
Dióxido de carbono	2,6	0
Etanol	2,74	2,23
S. cerivesae	0,45	0
Z. móbilis	0,66	0

SSCF: Sacarificación y co-fermentación separada, **D-T:** Destilación

Fuente: Autores

Tabla 2. Resultados de las corrientes de salida de la RUTA 2 (SSF)

	P- H	F	SSF	D-T
Flujo másico [Kg/s]	98,893	73,854	7,779	0,852
Temperatura [K]	310,15	308,15	308,15	351,4
Presión [Pa]	101325	101325	101325	101325
COMPONENTES	FLUJO MÁSIKO (Kg/s)			
Agua	94,270	70,160	6,6063	0,085
Xilosa	1,664	0,069	0	0
Hemicelulosa	0,1998	0	0,001	0
Celulosa	0,125	0	0,001	0
Glucosa	0,695	0	0,009	0
Oxígeno	0	0,0061	0,0027	0
Amoniaco	0	0,246	0,5	0
Dióxido de carbón	0	0,717	0,310	0
Etanol	0	0,758	0,327	1,9
S. cerevisiae	0	0	0,413	0
Z. móbilis	0	0,103	0	0

P-H: Pretratamiento-Hidrólisis: Neutralización **F-X:** Fermentación de Xilosa, **F-G:** Fermentación de Glucosa
D-T: Destilación

Fuente: Autores

Tabla 3. Resultados de las corrientes de salida de la RUTA 3 (Tecnología de hidrólisis ácida)

	P-H	N	F-X	F- G	D-T
Flujo másico [Kg/s]	92,684	84,530	62,686	31,56	1,69
Temperatura [K]	394,15	323,15	303,15	308,15	330,24
Presión [Pa]	101325	101325	101325	101325	101325
COMPONENTES	FLUJO MÁSSICO (Kg/s)				
Agua	83,481	79,534	58,633	25,132	0,02
Xilosa	2,737	0,821	0,113	0,027	0
Hemicelulosa	0,009	0	0	0	0
Celulosa	0,003	0	0	0	0
Glucosa	1,336	0,4	0,0013	0,017	0
Oxígeno	0	0	0,0101	0,005	0
Amoniaco	0	0	1,351	1,355	0
Dióxido de carbono	0	0	1,179	0,596	0
Etanol	0	0	1,247	0,628	1,67
S. cerivesae	0	0	0	0	0
Z. mobilis	0	0	0,066	1,250	0

P-H: Pretratamiento-Hidrólisis, **F:** Fermentación, **SSF:** Sacarificación y fermentación Simultaneas.
SSCF: sacarificación v co-fermentación separada. **D-T:** Torre de destilación

Fuente: Autores

De acuerdo a los resultados descritos anteriormente en cada una de las rutas simuladas y teniendo en cuenta el flujo inicial de 34000 kg/h de biomasa residual de microalga libre de lípidos de la etapa de extracción que ingresaron al sistema de producción, se determinó que la ruta 1 (tecnología SSCF), presenta un mayor rendimiento (g de etanol/g de biomasa) en comparación a la ruta 2 (tecnología SSF), 24,1% (8028 Kg/h) y 19% (6840 Kg/h) respectivamente. Estos rendimientos se compararon con resultados experimentales reportados en 23,5% [7]. Observando un mejor desempeño de la ruta 1.

Para la ruta 3 se calculó un rendimiento del 18,5 %. De acuerdo a este resultado, se puede observar que la tecnología de hidrólisis ácida presenta un menor rendimiento en comparación con las tecnologías de hidrólisis enzimática, demostrando la gran viabilidad de las rutas 1 y 2 en la producción de bioetanol a partir de biomasa de microalga libre de lípidos. Se ha reportado que la hidrólisis

enzimática presenta mejores rendimientos debido a la especificidad de las enzimas comparada con la hidrólisis ácida [7,23]. Sin embargo es un proceso, que requiere un control más estricto debido a las condiciones de operación de los microorganismos. Adicionalmente, es importante resaltar que la hemicelulosa es más susceptible al ácido que la celulosa, la cual es hidrolizada parcialmente.

Por otro lado, los rendimientos entre las rutas 1 y 2 difieren en un 5.1 % (24,1% y 19%), podría atribuirse este comportamiento a la ventaja que representa la biomasa libre de lípidos por no requerir una etapa de pretratamiento independiente, la cual se llevó a cabo en una sola fase, donde, no solo se simuló el pretratamiento de la biomasa, si no que fue posible hidrolizar la celulosa y hemicelulosa simultáneamente. Además, si se comparan las tecnologías de hidrólisis enzimática (SSCF y SSF) con la tecnología de hidrólisis ácida se puede observar que el uso de una etapa de pretratamiento y neutralización para la ruta 3, puede influir en un mayor costo de operación del sistema de producción de bioetanol implementando esta tecnología, debido al uso de un mayor número de equipos que incurre en un gasto energético representativo por las condiciones de operación de dicha etapa, representando un incremento en el costo del material de los equipos dado la utilización de ácido sulfúrico que es una sustancia tóxica y corrosiva.

Por otra parte, al analizar las etapas de hidrólisis en cada una de las tres rutas donde ocurre la transformación de la celulosa en azúcares reductores, convirtiéndose en una etapa determinante para el rendimiento global del proceso, se calculó que la ruta 1 presentó un mayor rendimiento que la ruta 2, 60 y 58 % respectivamente, obteniendo para la ruta 1, un flujo de glucosa de 1,5462 Kg/s y 0,6958261 Kg/s para la ruta 2. Se evidencia un mejor comportamiento de la ruta 1, desde etapas iniciales del proceso, lo cual puede influir positivamente en las etapas posteriores. Además, se calcularon los flujos de etanol para las rutas 1 y 2,

observando un mejor rendimiento para la ruta 1 respecto a la ruta 2, 2.23 kg/s y 1.9 kg/s respectivamente.

De acuerdo con los resultados, para cada una de las rutas, la tecnología SSCF (ruta 1), reportó el mejor rendimiento respecto a la producción de etanol. En esta etapa, se implementó la destilación con tamices moleculares como otra tecnología de separación en la deshidratación de etanol, luego de obtener resultados con la tecnología de destilación extractiva.

6.1 Integración energética

En este caso de estudio, se obtuvieron las curvas compuestas para cada ruta (ver Anexo 9) y se definieron DTmin en 9, 4, y 8.5 °C, para la ruta 1, 2 y 3 respectivamente.

En las tablas 4, 5, 6, se muestran los resultados de integración energética. Adicionalmente en el anexo 10, se presenta información sobre las condiciones de las corrientes analizadas de integración energética del proceso.

Tabla 4. Comparación entre el caso base y los diseños seleccionados ruta 1

Ruta 1	Caso Base	Diseño 1	Diseño 2
Área total (m ²)	34699,94	26284,94	26245,20
Número de Intercambiadores	12	22	22
Servicio calentamiento (GJ/h)	14,6	2,3	4,67
Servicio enfriamiento (GJ/h)	630	617,1	619,7
Costo capital (costo)	8210023,30	6341697,48	6387323,51

Fuente: Autores

Tabla 5. Comparación entre el caso base y los diseños seleccionados ruta 2

Ruta 2	Caso Base	Diseño 1	Diseño 2
Área total (m ²)	49058,82	9985,98	9949,36
Número de Intercambiadores	19	39	38
Servicio calentamiento (GJ/h)	548	506	503
Servicio enfriamiento (GJ/h)	576	534	531
Costo capital (costo)	12525694,65	4938164,77	4920012,373

Fuente: Autores**Tabla 6.** Comparación entre el caso base y los diseños seleccionados ruta 3

Ruta 3	Caso Base	Diseño 1	Diseño 2
Área total (m ²)	35504,64	9077,80	9308,05
Número de Intercambiadores	14	26	27
Servicio calentamiento (GJ/h)	923	700	704
Servicio enfriamiento (GJ/h)	832	609	612
Costo capital (costo)	8433769,20	2472052,90	2574617,65

Fuente: Autores

Dados los resultados obtenidos para las tres rutas analizadas, se puede observar respecto a los datos consignados en las tablas 4, 5 y 6, que las tecnologías de hidrólisis enzimática (SSCF y SSF), requieren un consumo energético mucho menor que la tecnología de hidrólisis ácida (Denominada para este estudio alternativa independiente) calculado en unos 252332.6 KW y 104031.853 KW para la ruta 1 y 2 respectivamente.

Estos resultados pueden presentarse, a causa de la implementación de dos etapas adicionales en la tecnología de hidrólisis ácida, Pretratamiento-Hidrólisis y Neutralización, comparada con las tecnologías SSCF y SSF. Dado que la hidrólisis y fermentación son realizadas en etapas diferentes del proceso y adicionalmente, se requiere de una etapa de neutralización del ácido, estos resultados de integración energética favorecen la aplicación de las tecnologías de hidrólisis enzimática en el proceso de producción de bioetanol a partir de biomasa de microalga libre de lípidos. No obstante, se resalta la diferencia de costos entre

las rutas 1 (SSCF) y la ruta 2 (SSF), notándose una evidente disminución de costos para la ruta 2. Esta discrepancia entre costos de la ruta 1 comparada con la ruta 2, se debe significativamente a la diferencia entre las áreas de intercambio, calculado en unos 15000 m². En la siguiente tabla se muestran las temperaturas del punto *pinch*, calculadas para cada ruta.

Tabla 7. Temperaturas del punto pinch para cada una de las rutas simuladas.

	Temperatura Caliente (°C)	Temperatura Fría (°C)
RUTA 1	99	90
RUTA 2	175	171
RUTA 3	125	117

Fuente: Autores

De la comparación entre las rutas 1 y 2 (Tecnologías de Hidrólisis enzimáticas) se puede concluir, que la ruta 1 presenta requerimientos energéticos externos más bajos, observando el caso base en la tabla 4, el cual muestra requerimientos del sistema sin integración energética.

De acuerdo a estos valores reportados, para el caso servicios de calentamiento, se estimó una diferencia de 140000 kw entre la ruta 1 y 2, esta gran diferencia se acentúa en los equipos de separación, dado que en la ruta dos, la fermentación de pentosas y hexosas, se llevan a cabo en etapas diferentes. Fue necesaria una etapa previa de purificación de las corrientes producto de la fermentación de glucosa y xilosa, dado que las conversiones no son del 100%.

Igualmente, de la integración energética de las rutas 1 y 2, se determinó que el diseño 1 de la red de intercambio de calor para la ruta 1, representa un ahorro energético calculado en 710,5404 KW en el servicio de calentamiento comparado con el diseño 2. Esto representa una ventaja de la ruta 1, haciéndola más factible de acuerdo a requerimientos energéticos. Sin embargo, no es un criterio definitivo

de evaluación, por lo que es recomendable realizar más estudios que puedan consolidar los resultados obtenidos en este trabajo.

Si además, se analizan los costos reportados en las tablas 4, 5 y 6, los cuales son calculados por defecto por el simulador⁸. Esta diferencia en términos económicos puede representar un gran ahorro, además, los ahorros que se pueden generar en los servicios industriales, pueden oscilar entre 70 y 100 US\$/KW para servicios de calentamiento y 5-20 US\$/Kw para servicios de enfriamiento [9,22].

6.2 Resultados integración energética para la ruta 1 (SSCF) utilizando tamices moleculares

En la tabla 9 se reportan los resultados de la integración energética para la tecnología SSCF (ruta 1) utilizando destilación con tamices moleculares para la etapa de deshidratación de alcohol. Además se presenta la comparación entre los requerimientos energéticos de la implementación de destilación extractiva (Destilación E) y tamices moleculares (Destilación T) en la tecnología SSCF, en la etapa de deshidratación de etanol.

⁸Los coeficientes utilizados por HX-Net son $a=10000$; $b=800$; $c = 0.8$ y están relacionados por la siguiente ecuación $Costo: a+Shells*b*S/shells$. Se encuentra dentro de los rangos de otros coeficientes de su misma especie presentados por otros autores para este mismo cálculo.

Tabla 8. Comparación de requerimientos energéticos entre la destilación con tamices moleculares y destilación extractiva

Ruta 1	Destilación E	Destilación T
Área total (m ²)	34699,94	18285,35
Número de Intercambiadores	12	19
Servicio calentamiento (GJ/h)	14,7	2,2
Servicio enfriamiento (GJ/h)	629,7	414,4
Costo capital (costo)	8210023,30	4496388,057

Fuente: Autores

De acuerdo con los resultados anteriores, se estimó que la diferencia entre requerimientos energéticos para cada una de las tecnologías de separación utilizadas en la etapa de deshidratación de bioetanol correspondió a 12,4 GJ/h y 629,6 GJ/h en servicios de calentamiento y enfriamiento respectivamente. Esto demuestra la gran aplicación de la tecnología de tamices moleculares en la industria debido a los menores costos energéticos que presenta, lo cual se calculó a partir de este estudio.

7. CONCLUSIONES

Se observó que la ruta 1 (tecnología SSCF), presentó un mayor rendimiento (g de etanol/g de biomasa) con un flujo 8028 Kg/h de etanol y un rendimiento de 24.1% comparado con un flujo de 6840 Kg/h (19,77%) obtenido en la ruta 2 (tecnología SSF) y un flujo de 6012 Kg/h en la ruta 3 (Tecnología con hidrólisis enzimática) .El rendimiento obtenido para la tecnología SSCF en este trabajo es mayor al rendimiento del 23,5 % reportado por Harun R. [7].

Adicionalmente, al comparar, los rendimientos obtenidos para las rutas 1 y 2, con el rendimiento de la ruta 3, se pudo determinar que la ruta 3, presentó rendimientos más bajos, respecto a la ruta 1 y similar para la ruta 2.

Se concluye que la ruta 1 (Tecnología de Hidrólisis enzimática), presenta el mejor rendimiento en producción de etanol comparados con las rutas 2 (Tecnología de Hidrólisis enzimática) y 3 (Tecnología de Hidrólisis ácida), y requiere menos servicios externos, posicionándola como una tecnología prometedora en la producción de bioetanol.

Finalmente, se pudo confirmar, que utilizar la tecnología de separación con tamices moleculares para la etapa de deshidratación de etanol en el proceso general de producción, representa menores costos energéticos, respecto a la destilación extractiva con glicerol.

8. REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- [1] PERLACKV RD, W.L.L., TURHOLLOW A. F., GRAHAM R. L., STOKES B. J., ERBACH D.C., Biomass as feedstock for bioenergy and bioproductos industry: the technical feasibility of a billion-ton annual supply. US Department of Energy, Agriculture, 2005.
- [2] AMAYA R. A., SARMIENTO M.R. Desarrollo de una metodología para la extracción de aceite de microalgas con etanol/hexano empleando disrupción celular térmica y química, Tesis de grado, Ingeniería Química, Universidad Industrial de Santander, Pág. 3, 2010.
- [3] FARAO Z.H., RYOUICHI K., TAKAHIROH, MASATADA T.O. Preparation and Characterization of a Novel Polyethylene-Chlorella Composite. American Chemical Society. Chem. Mater, 2000.11, Pág. 53, 54, 55, 56, 57,58.
- [4] AMELL, D.M.M., Simulación y diseño de una planta productor de bioetanol a partir de mango “hilaza”. Tesis de grado. Ingeniería agroindustrial. 2008, Universidadde Sucre: Sincelejo. Pág. 35,36.
- [5] ARIAS, Caballero L. C., RAMÍREZ, Caballero. G.Y., Estudio del efecto del pretratamiento químico etanol-ácido e hidrólisis a la microalga chaetocerus gracilis para la obtención de Azúcares Reductores. Trabajo de Grado, Facultad de Ingenierías Fisicoquímicas, Universidad Industrial de Santander: Bucaramanga.2010.
- [6] ROJAN P. J., ANISHA G.S., NAMPOOTHIRI K. M., PANDEY A. Micro and microalgal biomass: A renewable source for bioethanol, Bioresource Technology, vol. 102, Pág. 186 – 193. 2010

- [7] HARUN, R., DANQUAHAM. K. Influence of acid pre-treatment on microalgal biomass for bioethanol production. *Process Biochemistry*, vol. 46, Pág. 304 – 309. 2010.
- [8] ALVIRA, P. E., PEJÓ Tomás, BALLESTEROS M., NEGRO M.J., Pretreatment technologies for an efficient bioethanol production process based on enzymatic hydrolysis: A review, *Bioresource Technology*, Vol. 101, Pág. 4851–4861, 2009
- [9] ALBARRACIN, C. J., PEREIRA H. X., Evaluación del proceso de producción de bioetanol de segunda generación a partir de residuos lignocelulósicos utilizando metodologías de análisis exergético e integración de procesos. Tesis de grado, Ingeniería Química, Universidad Industrial de Santander. pág. 6, 7,8. 2010.
- [10] RODRIGUEZ, A. C., RAMIREZ J. A., GIL G. M., Hydrolysis of sugar cane bagasse using nitric acid: a kinetic assessment, *Journal of Food Engineering*, Vol. 61, Pág 143-152.
- [11] SOCCOL, R. C., VANDENBERGHE, S. L., Overview of applied solid-state fermentation in Brazil, *Biochemical Engineering Journal*, vol. 13, Pág. 205–218, 2003.
- [12] DIAS, S. M., JUNQUEIRA T. L., RUBENS M. F., MACIEL R. M., ROSSELL V. C. E, 19th European Symposium on Computer Aided Process Engineering. Pág, 519 – 524. 2009
- [13] HARUN R. Microalgal biomass as cellulosic fermentation feed stock for bioethanol Production, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 1062, Pág. 1-9. 2010.

- [14] WINGREN Anders, GALBE Mats, and ZACCHI Guido, Techno-Economic Evaluation of Producing Ethanol from Softwood: Comparison of SSF and SHF and Identification of Bottlenecks, *Biotechnology. Prog.* Vol19, Pág.1109-1117, 2003.
- [15] OHGRENK., BENGTSSON Oskar , GORWA-GRAUSLUND Marie F., GALBE Mats, HAHN-H AGERDAL Barbel, ZACCHI Guido, Simultaneous saccharification and co-fermentation of glucose and xylose in steam-pretreated corn stover at high fiber content with *Saccharomyces cerevisiae* TMB3400, *Journal of Biotechnology*, vol. 126, Pág.488-498. 2006.
- [16] OBEROIA H. S., VADLANIA, V. P, BRIJWANIA Khushal, BHARGAVB Vinod Kumar, PATIL Ramabhau Tumadu, Enhanced ethanol production via fermentation of rice straw with hydrolysate-adapted *Candida tropicalis* ATCC 13803, *Process Biochemistry*, vol. 45, Pág.1299–1306. 2010.
- [17] BRETHAUER S., WYMAN E. Charles, Review: Continuous hydrolysis and fermentation for cellulosic ethanol production, *Bioresource Technology*, vol. 101, Pág. 4862-4874. 2010.
- [18] GHOSSET. K. Measurement of cellulase activities, *Pure & Application. Chemistry*. Vol. 59, Pág.257-268, 1999.
- [19] SIALVE B., BERNET N., BERNARD O., Research review paper: Anaerobic digestion of microalgae as a necessary step to make microalgal biodiesel sustainable. *Biotechnology Advances*, vol. 27, Pág.409 – 416. 2010.
- [20] WYMAN C. E., DALE B. E., HOLTZAPPEL., LADISCH R. LEE, Y.Y. Coordinated development of leading biomass pretreatment technologies. *Bioresource Technology*. 96 Pág. 1959-1966. 2005.

- [21] CARDONA A. C., GUTIÉRREZ M. L., SÁNCHEZ T. O. Diseño Conceptual de Procesos: Análisis de Procesos para Producción de Bioetanol. Primera Edición. Manizales, Caldas, Colombia, Junio de 2009. Pág. 102–118.
- [22] RAMÍREZ, C. X. N. Simulación del proceso de producción dual bioetanol combustible-Azúcar utilizando Aspen plus. Tesis de Maestría. Universidad Industrial de Santander. 2009.
- [23] CHOI S. P., NGUYEN M. T., SIM S. J., Enzymatic pretreatment of *Chlamydomonas reinhardtii* biomass for ethanol production, *Bioresource Technology*, vol. 101, Pág. 5330 – 5336. 2010.
- [24] ALVAREZ, X. B., FORTES M. C. R., ESCALANTE, R. A. A., Diseño de una red de intercambio de calor utilizando la metodología supertargeting del punto de pliegue, *Revista del Centro de Investigación, Universidad La Salle, México*, vol. 7, Pág. 23 – 40, 2007.
- [25] FLORÉZ, G. A. Diseño de una metodología para la evaluación e integración energética aplicable a UDCS de refinería- Caso de Estudio: Refinería de Barrancabermeja. Tesis de Maestría. Universidad Industrial de Santander. 2009.

10. ANEXOS

ANEXO 1

Países productores de Bioetanol a nivel mundial

País	Millones de galones	% del total
Estados unidos	9000	52
Brasil	6472.2	37
China	501.9	3
Francia	264.2	2
Canadá	237.7	1
Alemania	150	1
Tailandia	89.8	1
España	83.7	-
Colombia	67.6	-
India	66	-
Polonia	52.8	-
Hungría	39.6	-
Australia	26.4	-
Eslovaquia	24.8	-
Paraguay	23.7	-
Otros	165.6	1
Total	17266.8	100

Fuente: Biofuels Platform. ENERS Energy Concept. Production of biofuels in the world; 2010

ANEXO 2

ANEXO 2 ESPECIES DE ALGAS Y MICROALGAS UTILIZADAS PARA LA PRODUCCIÓN DE BIOETANOL

Algal source	% starch or biomass after oil extraction (g/dry weight)	Reference
Saccharinalatissima	~ 50.0 (reserve food material)	Adams et al. (2009)
Green alga NKG 121701	> 50.0 (starch)	Matsumoto et al. (2003)
Laminaria hyperborea	55.0 (reserve food material)	Horn et al. (2000a,b)
Spirogyrasp.	43.3 (biomassafteroil extraction)	Hossain et al. (2008)
Oedogoniumsp.	33.6 (biomassafteroil extraction)	Hossain et al. (2008)
Chlamydomonas reinhardtii UTEX 90	53.0 (starch)	Kim et al. (2006)
C. reinhardtii (UTEX2247)	45.0 (starch)	Hirano et al. (1997)
C. reinhardtii	17.0 (starch)	Spolaore et al. (2006)
Chlorellavulgaris	12.0–17.0 (starch)	Spolaore et al. (2006)
C. vulgaris	37.0 (starch)	Hirano et al. (1997)
Chlorellasp. TISTR 8262	21.5 (starch)	Rodjaroen et al. (2007)
Chlorellasp. TISTR 8485	27.0 (starch)	Rodjaroen et al. (2007)
Chlorellasp. TISTR8593	22.0 (starch)	Rodjaroen et al. (2007)
Synechococcussp.	15.0 (starch)	Spolaore et al. (2006)
Chlorococcumsp. TISTR8583	26.0 (starch)	Rodjaroen et al. (2007)
Chlorococcumsp. TISTR 8973	16.8 (starch)	Rodjaroen et al. (2007)
Chlorococcumsp.		Harun et al. (2010)
Scenedesmussp. TISTR 8579	20.4 (starch)	Rodjaroen et al. (2007)
Scenedesmussp. TISTR 8982	13.3 (starch)	Rodjaroen et al. (2007)
S. acuminatus TISTR 8457	7.3 (starch)	Rodjaroen et al. (2007)
S. acutiformis TISTR 8495	16.4 (starch)	Rodjaroen et al. (2007)
S. acutus TISTR 8447	18.6 (starch)	Rodjaroen et al. (2007)
S. arcuatus TISTR 8587	12.9 (starch)	Rodjaroen et al. (2007)
S. armatus TISTR 8591	15.4 (starch)	Rodjaroen et al. (2007)
S. obliquus TISTR 8522	23.7 (starch)	Rodjaroen et al. (2007)
S. obliquus TISTR 8546	23.4 (starch)	Rodjaroen et al. (2007)
Nostocsp. TISTR 8872	30.7 (starch)	Rodjaroen et al. (2007)
Nostocsp. TISTR 8873	32.9 (starch)	Rodjaroen et al. (2007)
N. maculiforme TISTR 8406	30.1 (starch)	Rodjaroen et al. (2007)
N. muscorum TISTR 8871	33.5 (starch)	Rodjaroen et al. (2007)
N. paludosum TISTR 8978	32.1 (starch)	Rodjaroen et al. (2007)
N. piscinale TISTR 8874	17.4 (starch)	Rodjaroen et al. (2007)

FUENTE: Brennan L., Owende P. Biofuels from microalgae—A review of technologies for production, processing, and extractions of biofuels and co-products, Renewable and Sustainable Energy Reviews. Vol 14,p. 557 – 577. 2010.

ANEXO 3

RENDIMIENTOS EXPERIMENTALES DE PRODUCCIÓN DE BIOETANOL APARTIR DE DIFERENTES MATERIAS PRIMAS

Biomasa	Rendimiento (g etanol/g biomasa)
<i>Cana de azúcar</i>	0,055
<i>Remolacha dulce</i>	0,079
<i>Casava</i>	0,118
<i>Sorgo</i>	0,063
<i>Trigo</i>	0,324
<i>Bagazo de caña</i>	0,111
<i>Maíz</i>	0,260
<i>Microalga</i>	0,235

FUENTE: PERLACV RD, W.L.L., TURHOLLOW A. F., GRAHAM R. L., STOKES B. J.,ERBACH D.C., Biomass as feedstock for bioenergy and bioproductos industry: the technical feasibility of a billion-ton annual supply. US Department of Energy,Agriculture,2010.

ANEXO 4

COMPONENTES SUMINISTRADOS AL SIMULADOR ASPEN PLUS

COMPONENTE	Tipo	Formula
Agua	Convencional	H ₂ O
Celulosa	Solido	(C ₆ H ₁₀ O ₅)X
Hemicelulosa	Solido	(C ₅ H ₈ O ₄)X
Xilosa	Convencional	C ₅ H ₁₀ O ₅
Acido sulfúrico	Convencional	H ₂ SO ₄
Celulasa	Solido	CHXNXOXSX
Celobiosa	Convencional	C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁
Etanol	Convencional	C ₂ H ₆ O
Dióxido de carbono	Convencional	CO ₂
Amoniaco	Convencional	NH ₃
Oxigeno	Convencional	O ₂
Acido acético	Convencional	C ₂ H ₄ O ₂
Acido succínico	Convencional	C ₄ H ₆ O ₄
Acido láctico	Convencional	C ₃ H ₆ O ₃
Zimomonas	Solido	CHXOXNX
Glucosa	Convencional	C ₆ H ₁₂ O ₆
Glicina	Convencional	C ₂ H ₅ NO ₂
Hidróxido de calcio	Solido	Ca(OH) ₂
Sulfato de calcio	Solido	CaSO ₄ *2H ₂ O
Saccharomyces	Solido	CXHXOXNXSPXKX
Glicerol	Convencional	C ₃ H ₈ O ₃

FUENTE: AUTORES

ANEXO 5

ESPECIFICACIONES DE LA SIMULACIÓN PARA LA RUTA 1

TECNOLOGIA DE HIDROLISIS ENZIMATICA SSCF	
CONVERSIÓN	REACCIONES
0,9	XILAN(Cisolid) + WATER --> XILOSE
0,9	CELLULO(Cisolid) + WATER --> GLUCOSE
0,1	2 CELLULO(Cisolid) + WATER --> CELLOBIO
1	CELLOBIO + WATER --> 2 GLUCOSE
0,92	GLUCOSE --> 2 ETHAN-01 + 2 CARBO-01
0,04	GLUCOSE + 1.2 AMMON-01 --> 6 SACAROMI(Cisolid) + 2.4 WATER + .3 OXYGE-01
0,015	GLUCOSE --> 3 ACETI-01
0,002	GLUCOSE --> 2 LACTI-01
0,004	GLUCOSE + 2 WATER --> 2 GLYCEROL + OXYGE-01
0,006	GLUCOSE + 2 CARBO-01 --> 2 SUCCI-01 + OXYGE-01

FUENTE: AUTORES

FERMENTACION	
CONVERSIÓN	REACCIONES
0,9	3 XILOSE --> 5 ETHAN-01 + 5 CARBO-01
0,03	XILOSE + AMMON-01 --> 5 ZIMOMO(Cisolid) + 2 WATER + .25 OXYGE-01
0,014	2 XILOSE --> 5 ACETI-01
0,002	3 XILOSE --> 5 LACTI-01
0,009	3 XILOSE + 5 CARBO-01 --> 5 SUCCI-01 + 2.5 OXYGE-01
0,003	3 XILOSE + 5 WATER --> 5 GLYCE-01 + 2.5 OXYGE-01

FUENTE: AUTORES

ANEXO 6

ESPECIFICACIONES DE LA SIMULACIÓN PARA LA RUTA 2

TECNOLOGIA DE HIDROLISIS ENZIMATICA SSF	
c	REACCIONES
0,9	XILAN(Cisolid) + WATER --> XILOSE
0,9	CELLULO(Cisolid) + WATER --> GLUCOSE
0,1	2 CELLULO(Cisolid) + WATER --> CELLOBIO
1	CELLOBIO + WATER --> 2 GLUCOSE
0,92	GLUCOSE --> 2 ETHAN-01 + 2 CARBO-01
0,04	GLUCOSE + 1.2 AMMON-01 --> 6 SACAROMI(Cisolid) + 2.4 WATER + .3 OXYGE-01
0,015	GLUCOSE --> 3 ACETI-01
0,002	GLUCOSE --> 2 LACTI-01
0,004	GLUCOSE + 2 WATER --> 2 GLYCEROL + OXYGE-01
0,006	GLUCOSE + 2 CARBO-01 --> 2 SUCCI-01 + OXYGE-01
0,9	3 XILOSE --> 5 ETHAN-01 + 5 CARBO-01
0,03	XILOSE + AMMON-01 --> 5 ZIMOMO(Cisolid) + 2 WATER + .25 OXYGE-01
0,014	2 XILOSE --> 5 ACETI-01
0,002	3 XILOSE --> 5 LACTI-01
0,009	3 XILOSE + 5 CARBO-01 --> 5 SUCCI-01 + 2.5 OXYGE-01
0,003	3 XILOSE + 5 WATER --> 5 GLYCE-01 + 2.5 OXYGE-01

FUENTE: AUTORES

ANEXO 7

ESPECIFICACIONES DE LA SIMULACIÓN PARA LA RUTA 3

TECNOLOGIA DE HIDROLISIS ACIDA	
CONVERSIÓN	REACCIONES
0,84	XILAN(Cisolid) + WATER --> XILOSE
0,84	CELLULO(Cisolid) + WATER --> GLUCOSE
0,1	2 CELLULO(Cisolid) + WATER --> CELLOBIO
1	CELLOBIO + WATER --> 2 GLUCOSE

FUENTE: AUTORES

FERMENTACION	
CONVERSIÓN	REACCIONES
0,92	GLUCOSE --> 2 ETHAN-01 + 2 CARBO-01
0,04	GLUCOSE + 1.2 AMMON-01 --> 6 SACAROMI(Cisolid) + 2.4 WATER + .3 OXYGE-01
0,015	GLUCOSE --> 3 ACETI-01
0,002	GLUCOSE --> 2 LACTI-01
0,004	GLUCOSE + 2 WATER --> 2 GLYCEROL + OXYGE-01
0,006	GLUCOSE + 2 CARBO-01 --> 2 SUCCI-01 + OXYGE-01

FUENTE: AUTORES

FERMENTACION	
CONVERSIÓN	REACCIONES
0,9	3 XILOSE --> 5 ETHAN-01 + 5 CARBO-01
0,03	XILOSE + AMMON-01 --> 5 ZIMOMO(Cisolid) + 2 WATER + .25 OXYGE-01
0,014	2 XILOSE --> 5 ACETI-01
0,002	3 XILOSE --> 5 LACTI-01
0,009	3 XILOSE + 5 CARBO-01 --> 5 SUCCI-01 + 2.5 OXYGE-01
0,003	3 XILOSE + 5 WATER --> 5 GLYCE-01 + 2.5 OXYGE-01

FUENTE: AUTORES

ANEXO 8

CARACTERISTICAS DE LAS CORRIENTES UTILIZADAS PARA INTEGRACIÓN ENERGÉTICA EN CADA RUTA

RUTA 1 (SSCF)

Name	Inlet T [C]	Outlet T [C]	Enthalpy [kJ/h]	Segm.
DESTILAC.MIX-1_To_DESTILAC.MIX-2	58,6	80,0	5,372e+007	
DESTILAC.2_To_DESTILAC.9	-37,2	90,0	1,026e+007	
SSCF.P-2_To_SSCF.1	25,0	37,0	1,590e+007	
DESTILAC.SEP-10_To_DESTILAC.1	95,7	94,0	1,701e+007	
To Condenser@DESTILAC.B3_To_DESTILAC.2D	-37,2	-37,7	0,0000	
To Reboiler@DESTILAC.B3_To_DESTILAC.5	-29,6	-20,5	2,535e+007	
To Reboiler@DESTILAC.D-21_To_DESTILAC.SEF	100,0	99,5	4,298e+005	
To Reboiler@DESTILAC.B6_To_DESTILAC.8	78,3	85,4	4,297e+007	
To Condenser@DESTILAC.D-22_To_DESTILAC.E	78,2	77,7	9,504e+007	
To Reboiler@DESTILAC.D-22_To_DESTILAC.3	83,7	92,4	6,387e+007	
To Condenser@DESTILAC.B6_To_DESTILAC.7	78,2	77,7	4,362e+007	
To Condenser@DESTILAC.D-21_To_DESTILAC.5	99,3	95,7	6,710e+008	

FUENTE: AUTORES

RUTA 2 (SSF)

Name	Inlet T [C]	Outlet T [C]	Enthalpy [kJ/h]	Segm.
DESTILAC.4_To_DESTILAC.7	97,2	30,0	1,349e+007	
FERMENTA.AMON_To_FERMENTA.AMON-1	25,0	33,0	1,520e+004	
DESTILAC.2_To_DESTILAC.16	-37,1	90,0	3,622e+006	
SSF.SSF_To_SSF.SSF-1	64,4	35,0	4,968e+006	
DESTILAC.1_To_DESTILAC.5	99,2	92,0	1,127e+008	
DESTILAC.BIOETANO_To_DESTILAC.9	78,7	160,0	4,692e+005	
SSF.FEED_To_SSF.FEED-1	25,0	37,0	1,590e+007	
SEPARACI.F2_To_SEPARACI.3	99,0	100,0	1,533e+006	
FERMENTA.FER-3_To_FERMENTA.FER-5	39,4	35,0	4,673e+006	
To Reboiler@DESTILAC.D-13_To_DESTILAC.6	96,0	98,4	2,188e+007	
To Condenser@DESTILAC.B7_To_DESTILAC.OH-PURO	78,3	77,8	1,568e+007	
To Reboiler@DESTILAC.B7_To_DESTILAC.15	169,7	286,5	1,582e+007	
To Condenser@DESTILAC.D-13_To_DESTILAC.BIOETAN	78,2	77,7	5,173e+006	
To Reboiler@DESTILAC.D-11_To_DESTILAC.OUT-DEST	100,0	100,5	4,472e+008	
To Condenser@DESTILAC.B1_To_DESTILAC.2Dduplicate	-37,1	-37,6	9,543	
To Condenser@DESTILAC.D-12_To_DESTILAC.BIOETAN	78,2	77,7	3,019e+007	
To Reboiler@DESTILAC.D-12_To_DESTILAC.4Dduplicate	92,8	97,2	3,391e+007	
To Reboiler@DESTILAC.B1_To_DESTILAC.3	-35,7	-25,5	8,121e+006	
To Condenser@DESTILAC.D-11_To_DESTILAC.1Duplicati	99,8	99,2	3,892e+008	

FUENTE: AUTORES

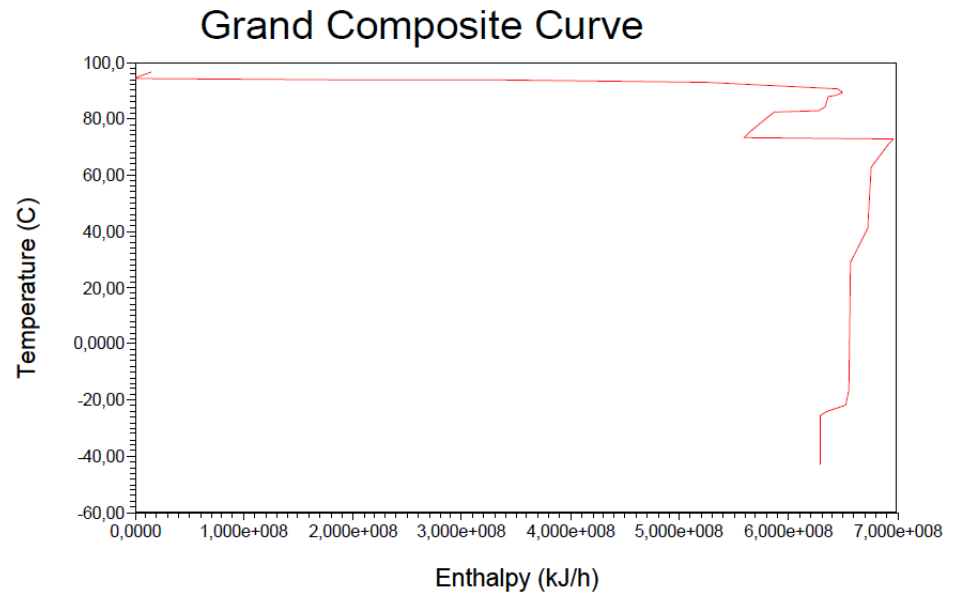
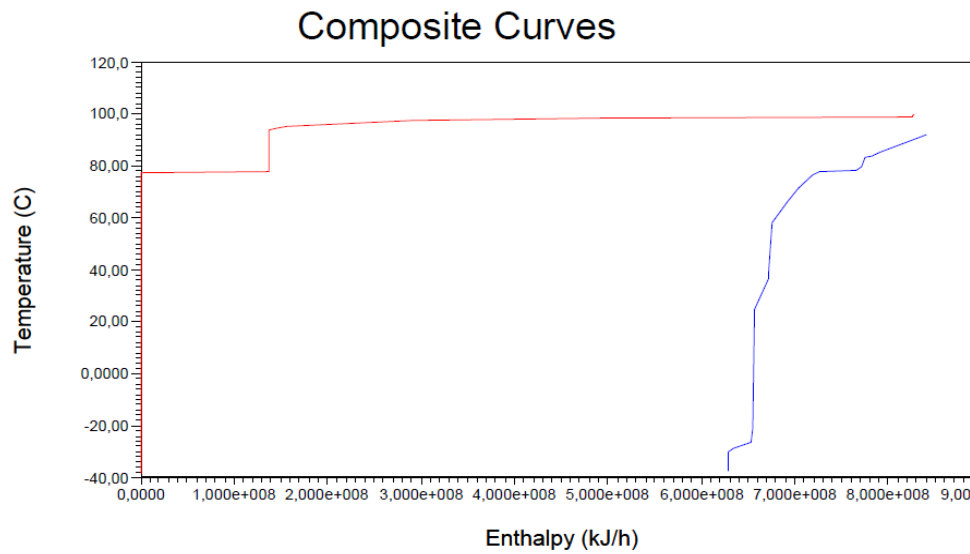
RUTA 3 (TECNOLOGIA DE HIDROLISIS ACIDA)

Name		Inlet T [C]	Outlet T [C]	Enthalpy [kJ/h]	Segm.
H-ACIDA.P-2_To_H-ACIDA.1		25,0	121,0	7,876e+008	
NEUTRALI.BASE_To_NEUTRALI.NEUTR-2		25,0	50,0	8,055e+004	
FERMENTA.4_To_FERMENTA.6		84,3	30,0	5,707e+007	
DESTILAC.2_To_DESTILAC.10		-11,9	75,0	6,657e+006	
FERMENTA.5_To_FERMENTA.2		84,3	37,0	2,973e+007	
DESTILAC.4_To_DESTILAC.3		110,0	97,0	4,122e+008	
To Reboiler@DESTILAC.D-01_To_DESTILAC.OUT-1		100,0	100,5	0,0000	
To Reboiler@DESTILAC.B2_To_DESTILAC.9		57,2	70,5	5,244e+007	
To Condenser@DESTILAC.B1_To_DESTILAC.2Duplicate		-10,9	-11,9	2,526e+007	
To Condenser@DESTILAC.D-02_To_DESTILAC.AZEOT-OH		78,2	77,7	6,977e+007	
To Reboiler@DESTILAC.D-02_To_DESTILAC.OUT-2		80,4	85,3	5,851e+007	
To Reboiler@DESTILAC.B1_To_DESTILAC.6		-1,6	12,3	1,777e+007	
To Condenser@DESTILAC.B2_To_DESTILAC.8		57,1	56,6	4,962e+007	
To Condenser@DESTILAC.D-01_To_DESTILAC.1		97,6	88,9	1,888e+008	

FUENTE: AUTORES

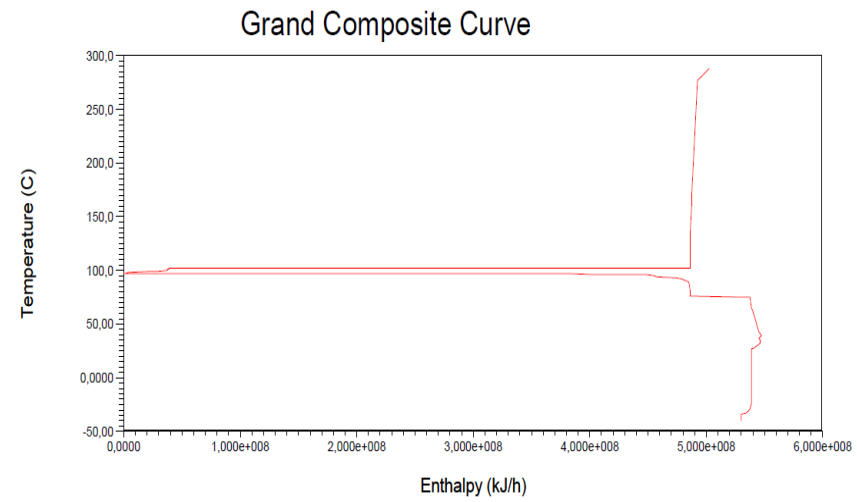
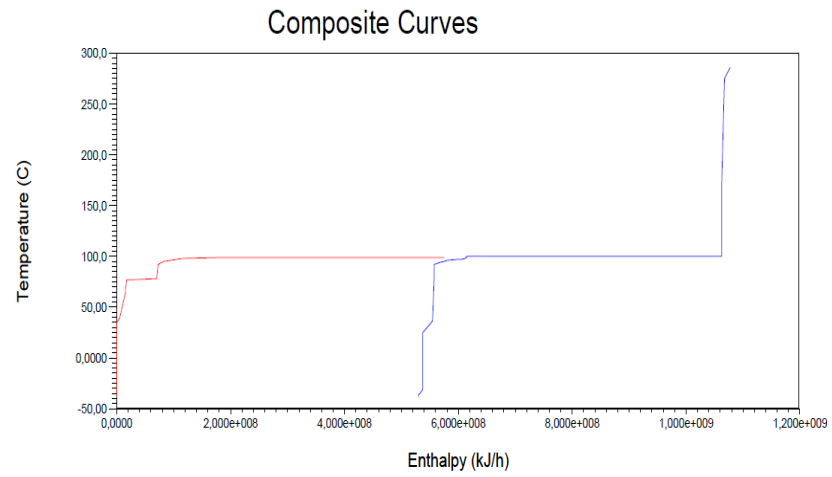
ANEXO 9 CURVAS COMPUESTAS

CURVAS COMPUESTAS Y GRAN CURVA COMPUESTA PARA LA RUTA 1 (Utilizando destilación extractiva)

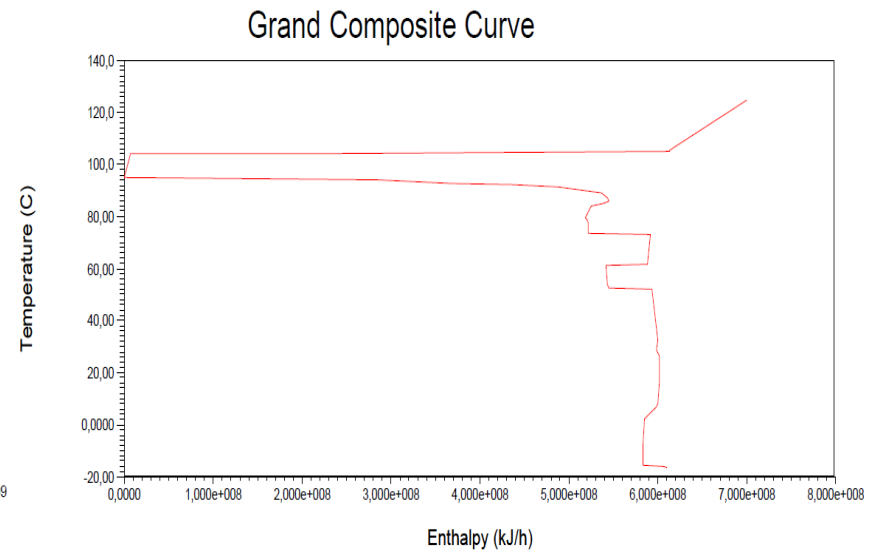
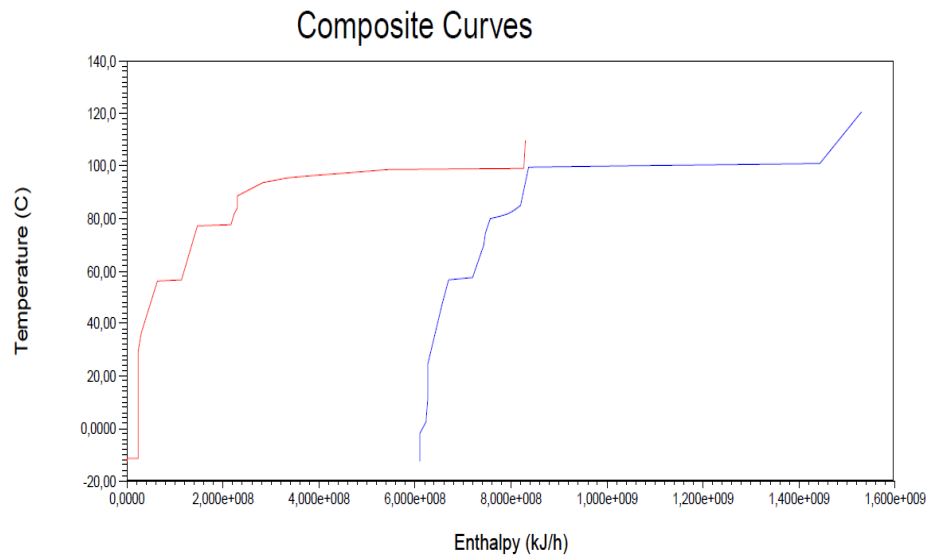


FUENTE: AUTORES

CURVA COMPUESTA Y GRAN CURVA COMPUESTA PARA LA RUTA 2

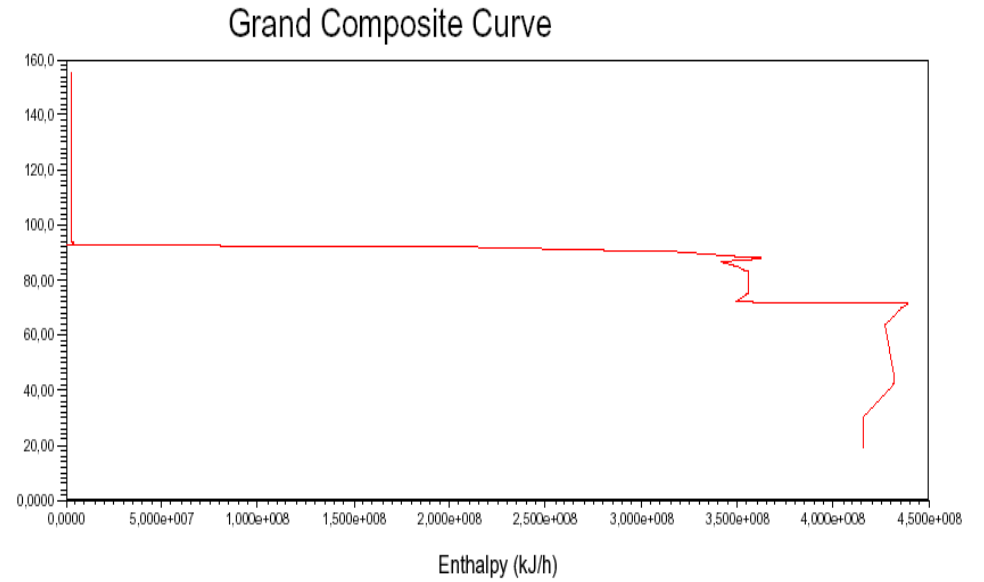
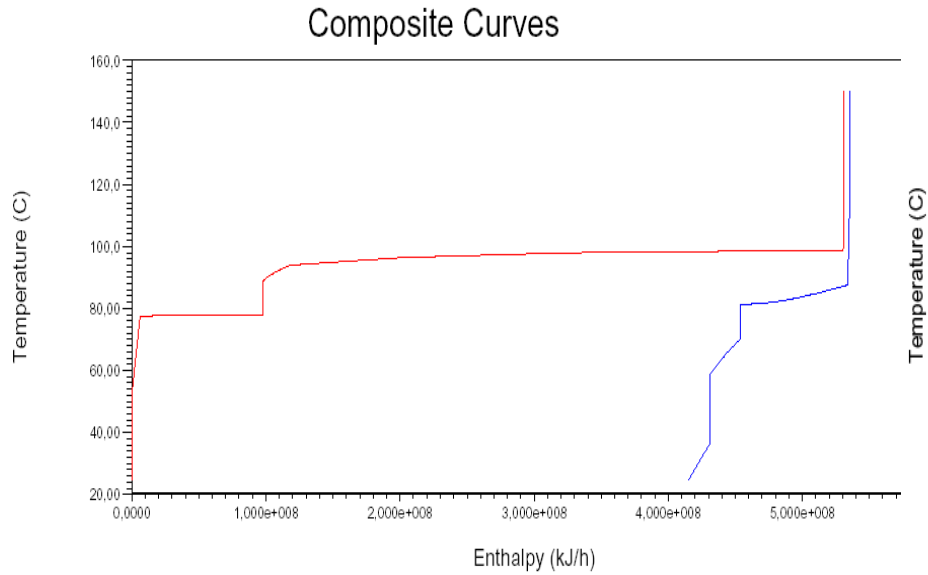


CURVA COMPUESTA Y GRAN CURVA COMPUESTA PARA LA RUTA 3 (Tecnología de hidrólisis acida)



FUENTE: AUTORES

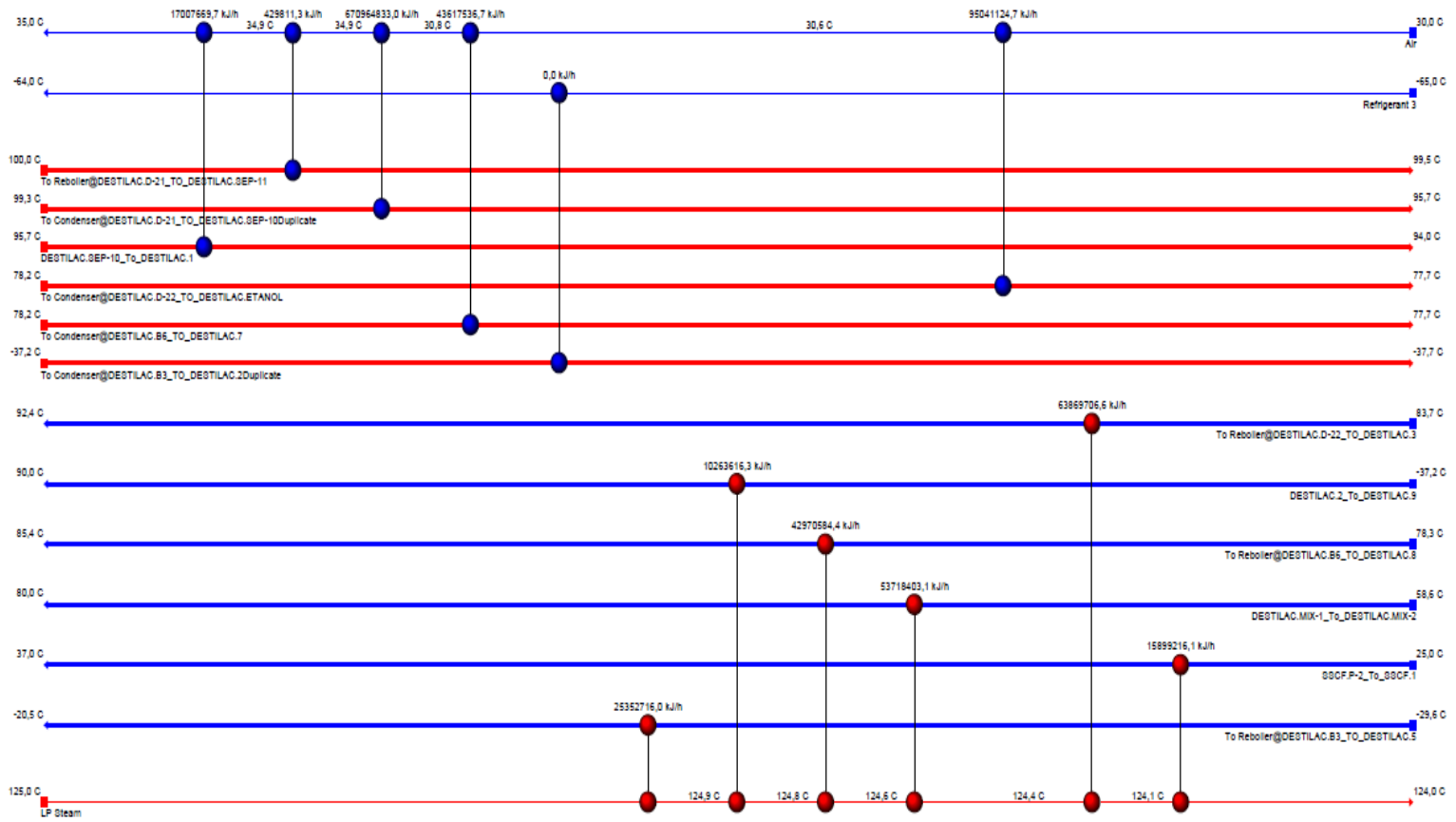
CURVA COMPUESTA Y GRAN CURVA COMPUESTA PARA LA RUTA 1 (SSCF) UTILIZANDO TAMICES MOLECULARES



FUENTE: AUTORES

ANEXO 10

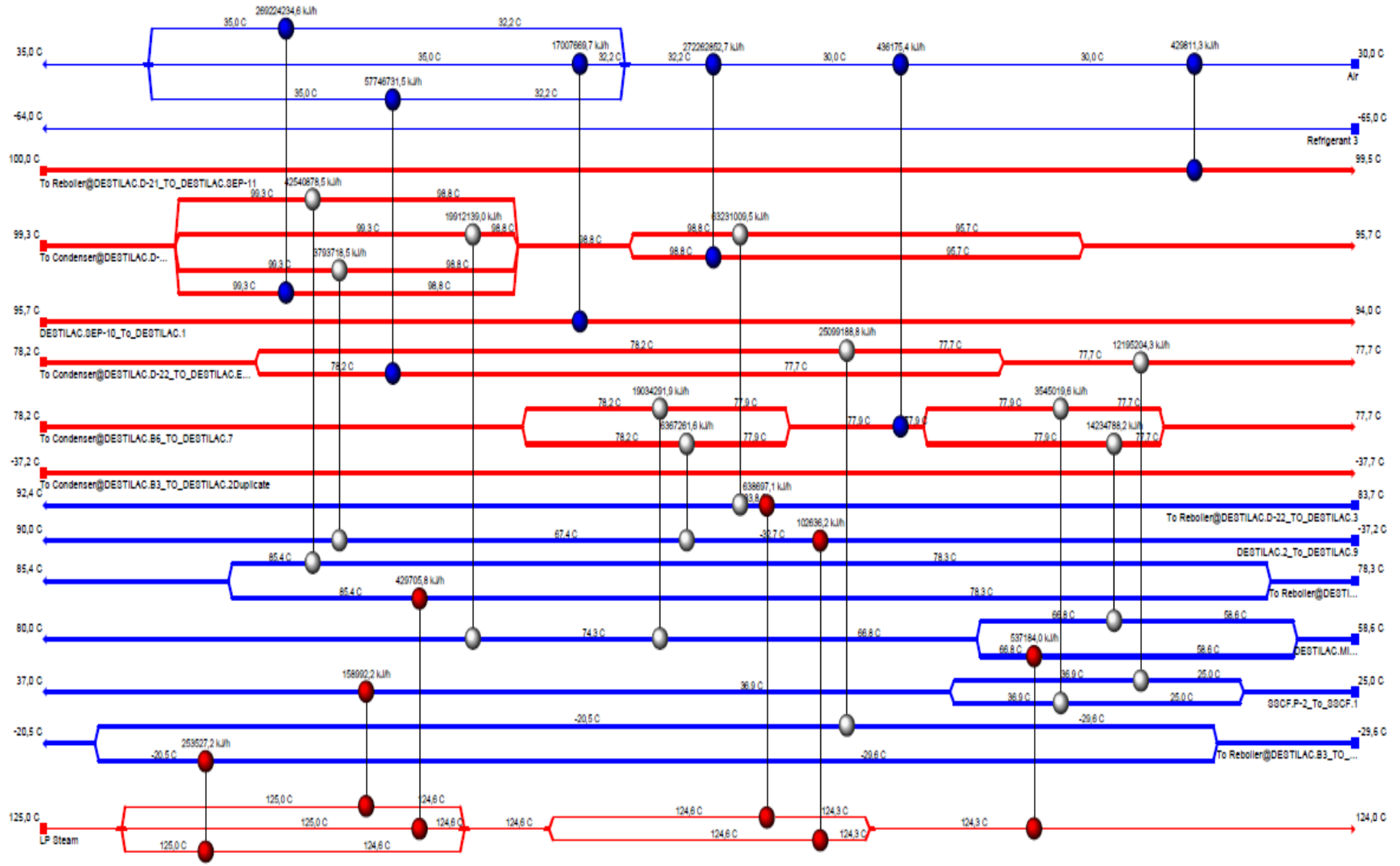
ESQUEMA DE LAS REDES DE INTERCAMBIO DE CALOR --RUTA 1(SSCF)



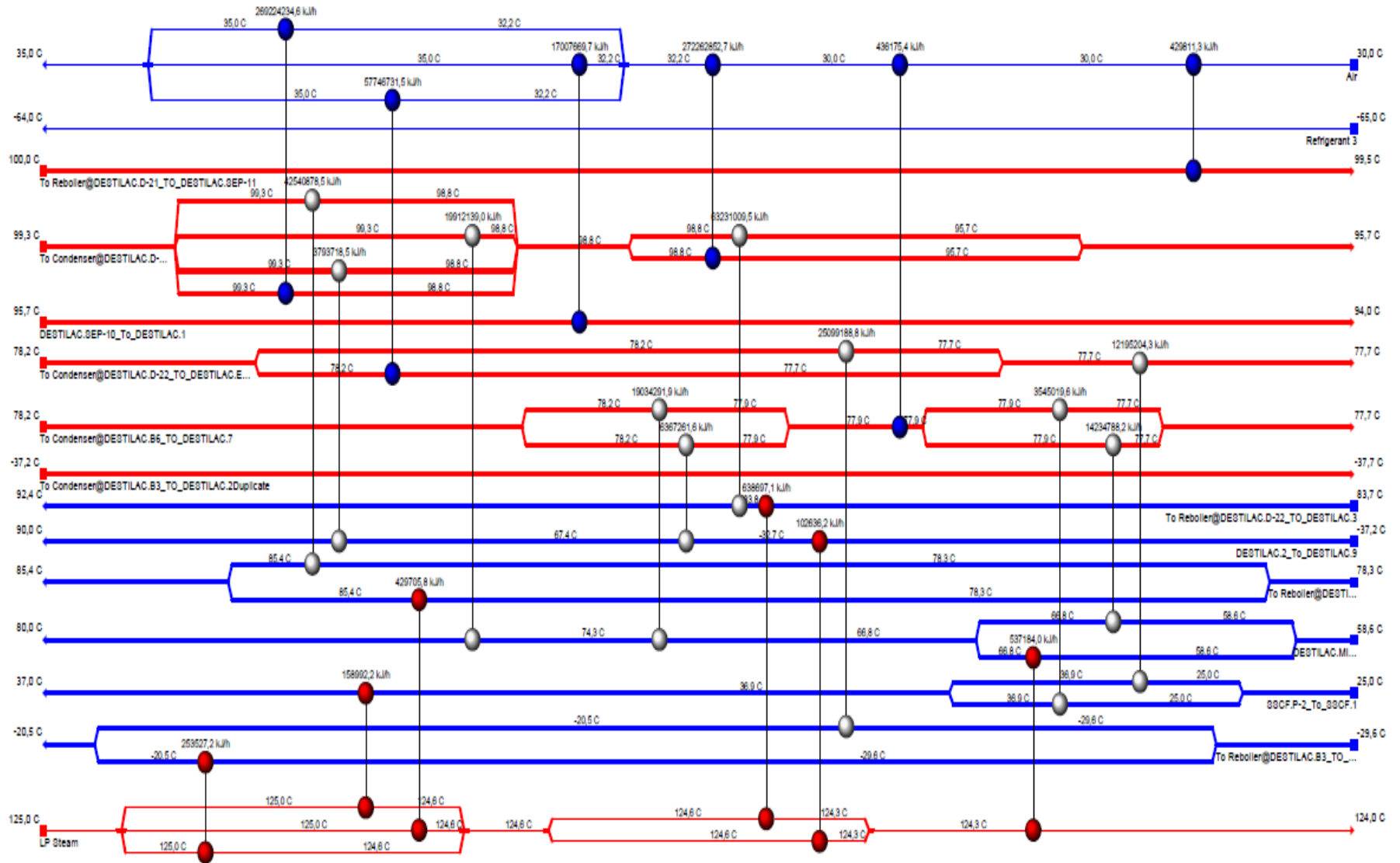
FUENTE: AUTORES

CASO BASE SIMULACIÓN

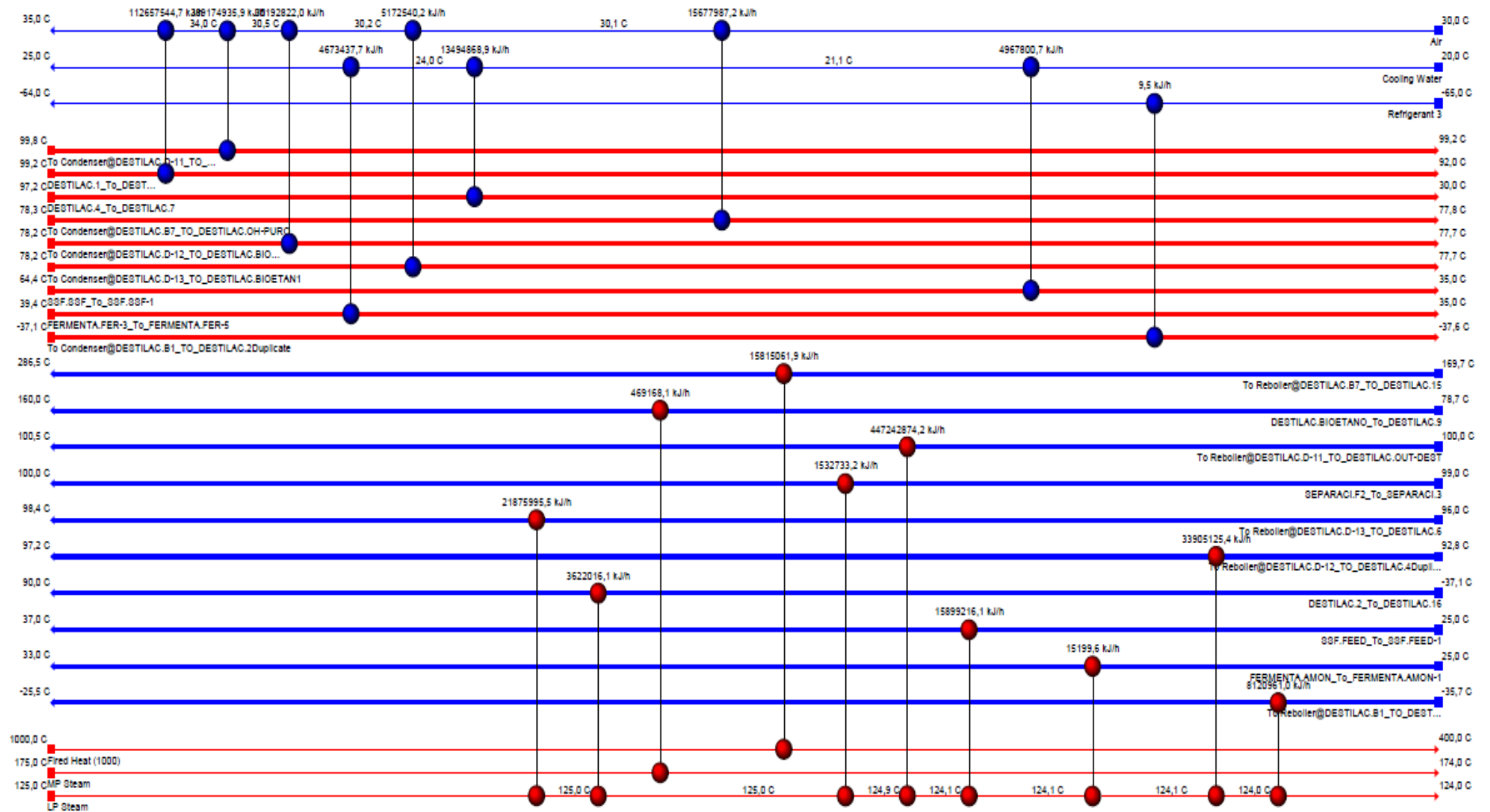
DISEÑO 1



DISEÑO 2

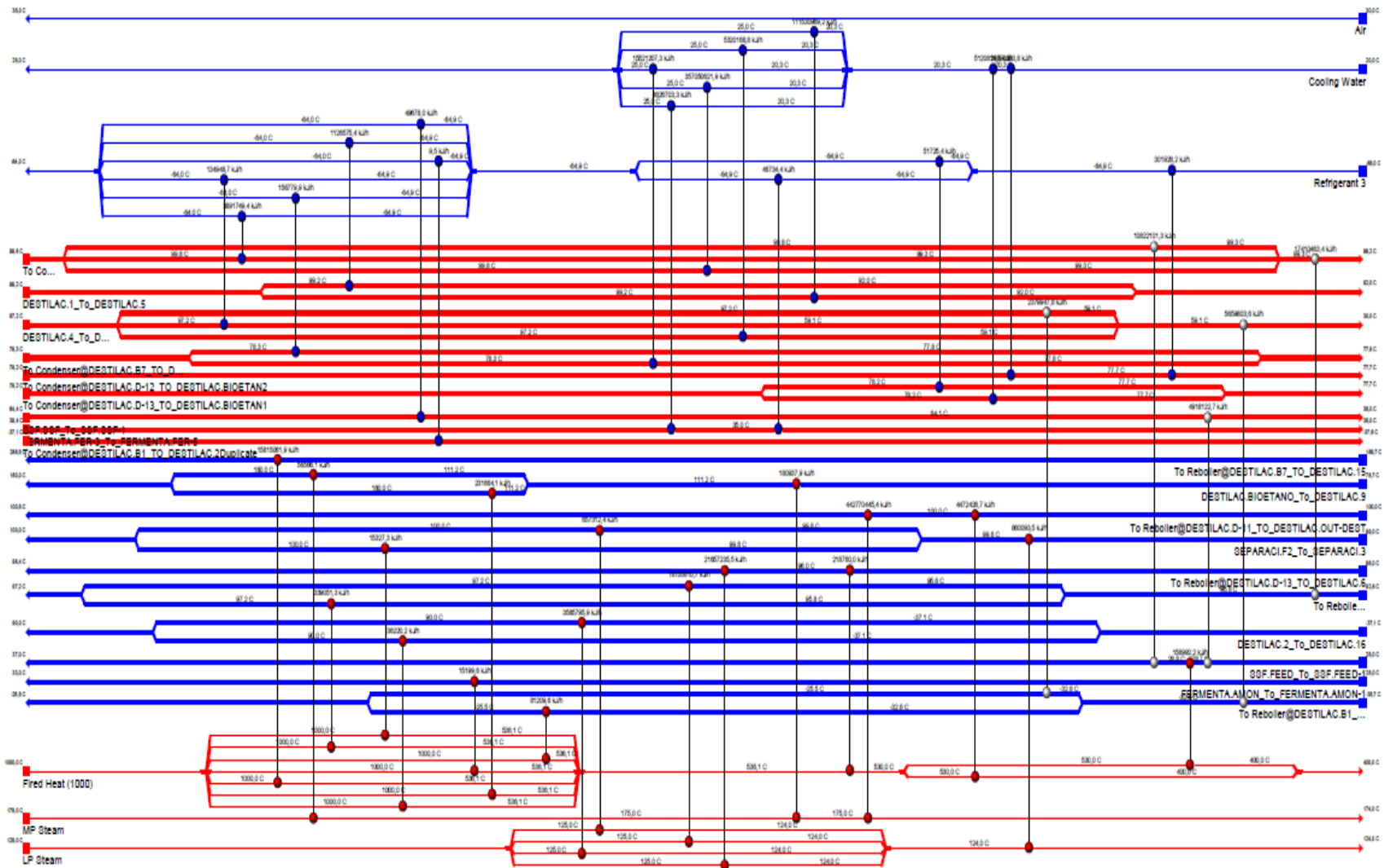


REDES DE INTERCAMBIO DE CALOR DE LA RUTA 2 (SSF)



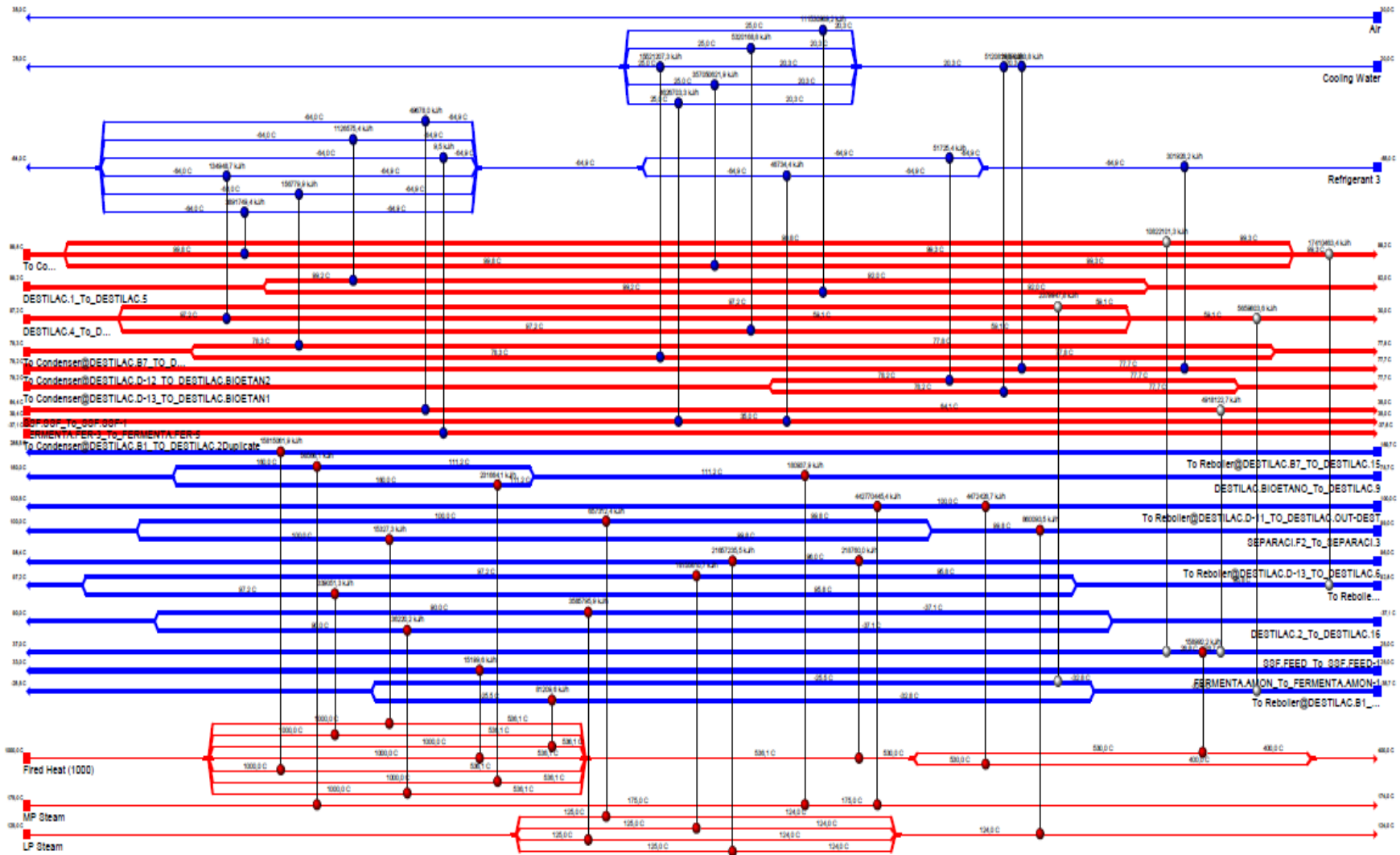
CASO BASE SIMULACION

DISEÑO 1



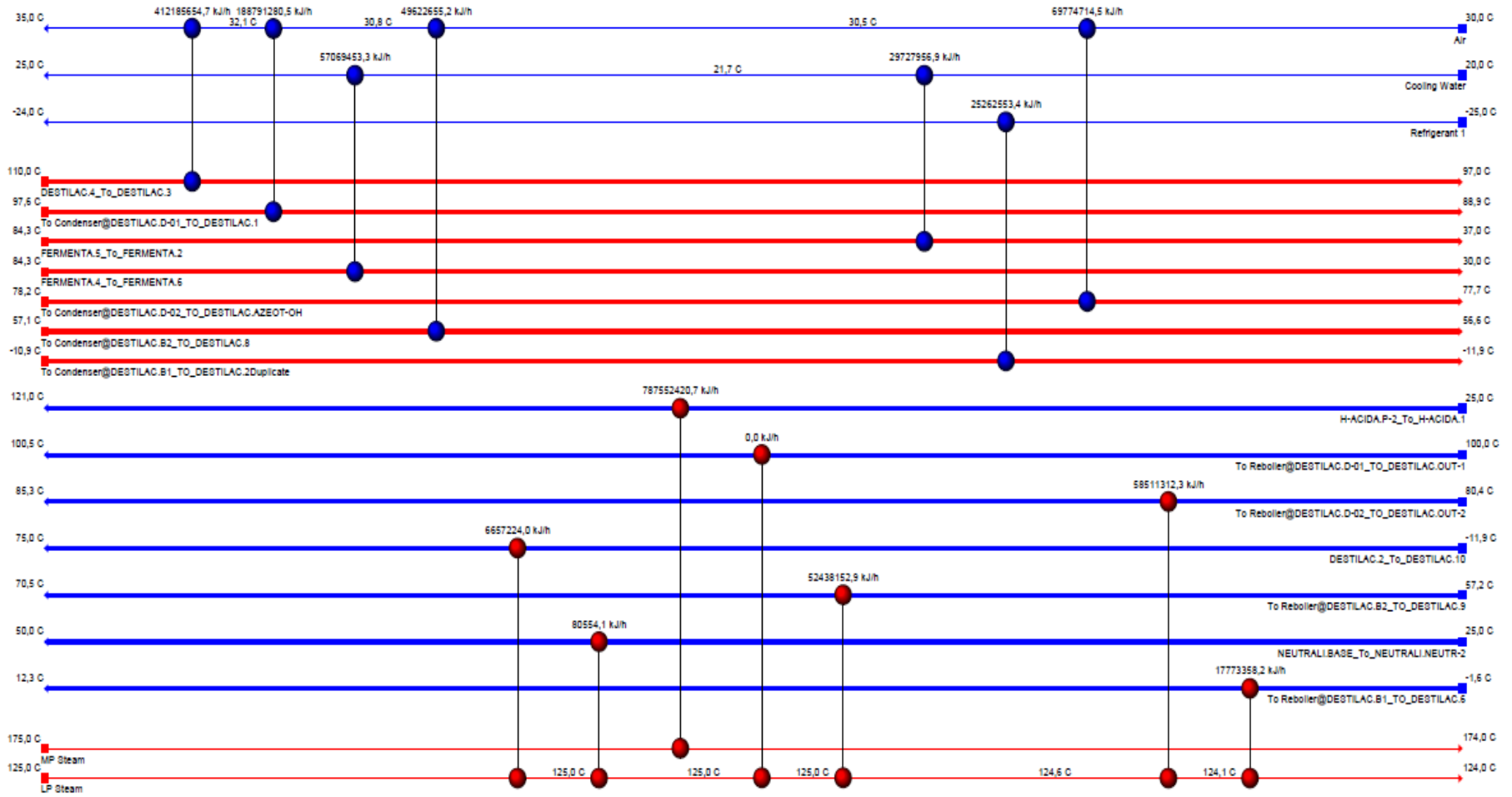
FUENTE: AUTORES

DISEÑO 2



FUENTE: AUTORES

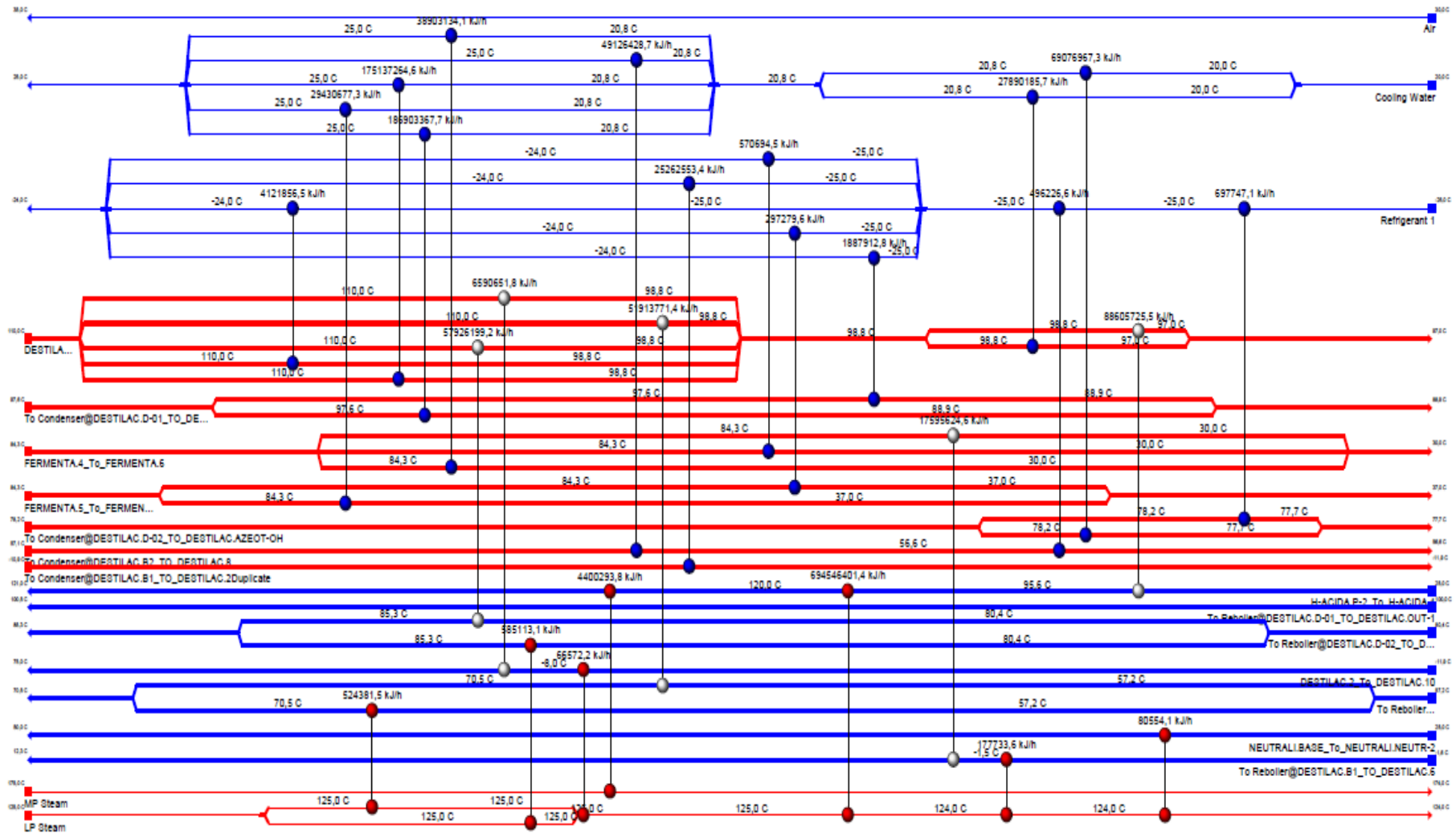
REDES DE INTERCAMBIO DE CALOR PARA TECNOLOGIA DE HIDRÓLISIS ACIDA (RUTA 3)



CASO BASE SIMULACION

FUENTE: AUTORES

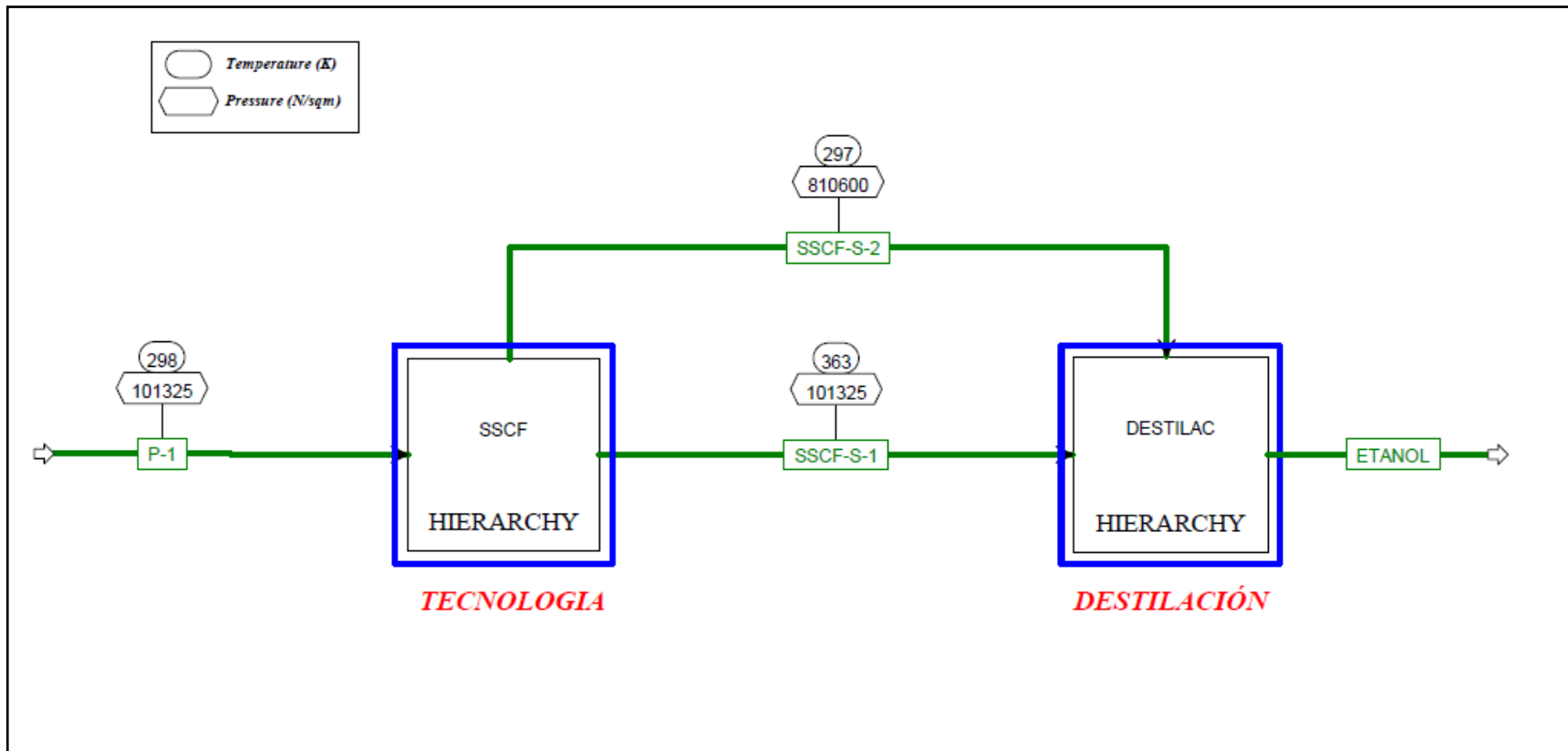
DISEÑO 1



FUENTE: AUTORES

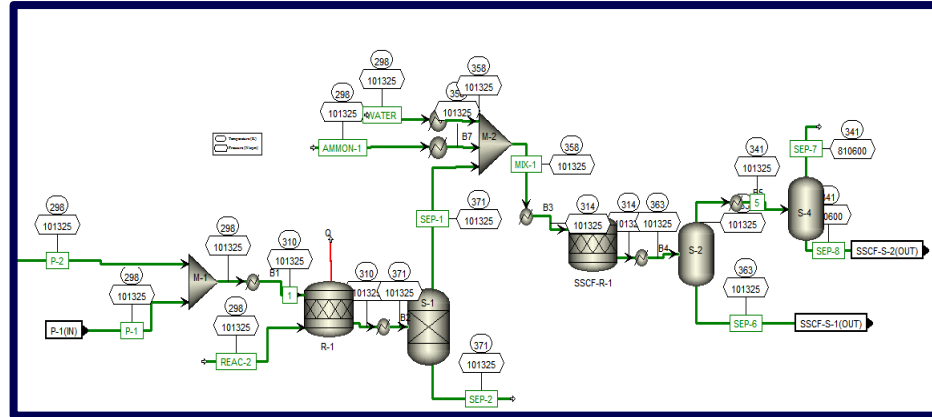
ANEXO 11
ESQUEMAS DE SIMULACIÓN EN ASPEN
PLUS PARA LAS TRES RUTAS

RUTA 1 (SSCF)

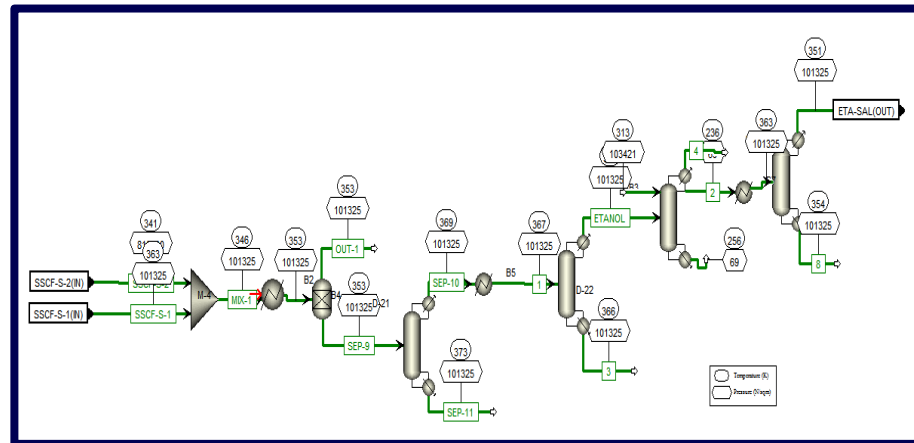


FUENTE: AUTORES

TECNOLOGIA

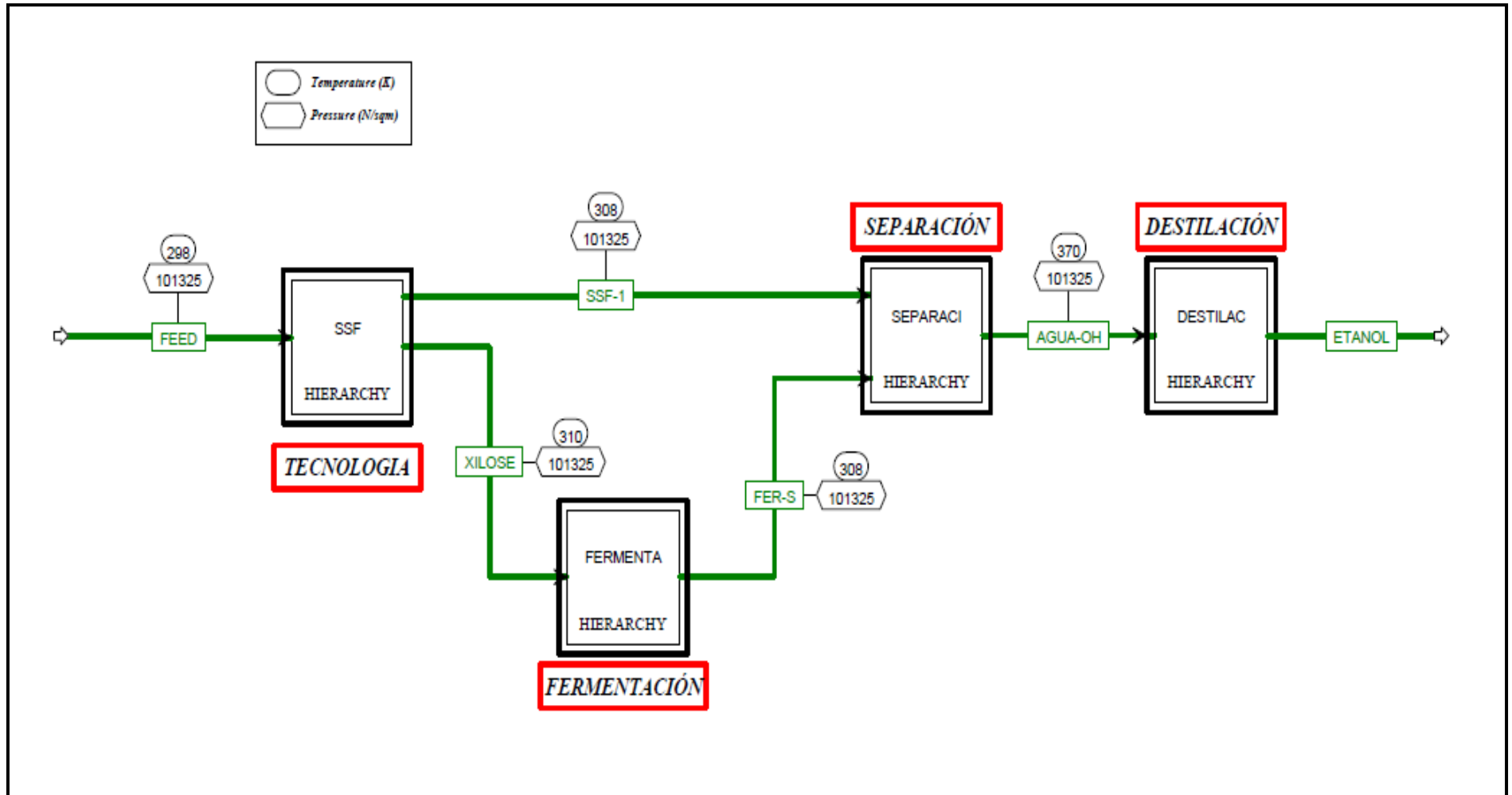


DESTILACIÓN



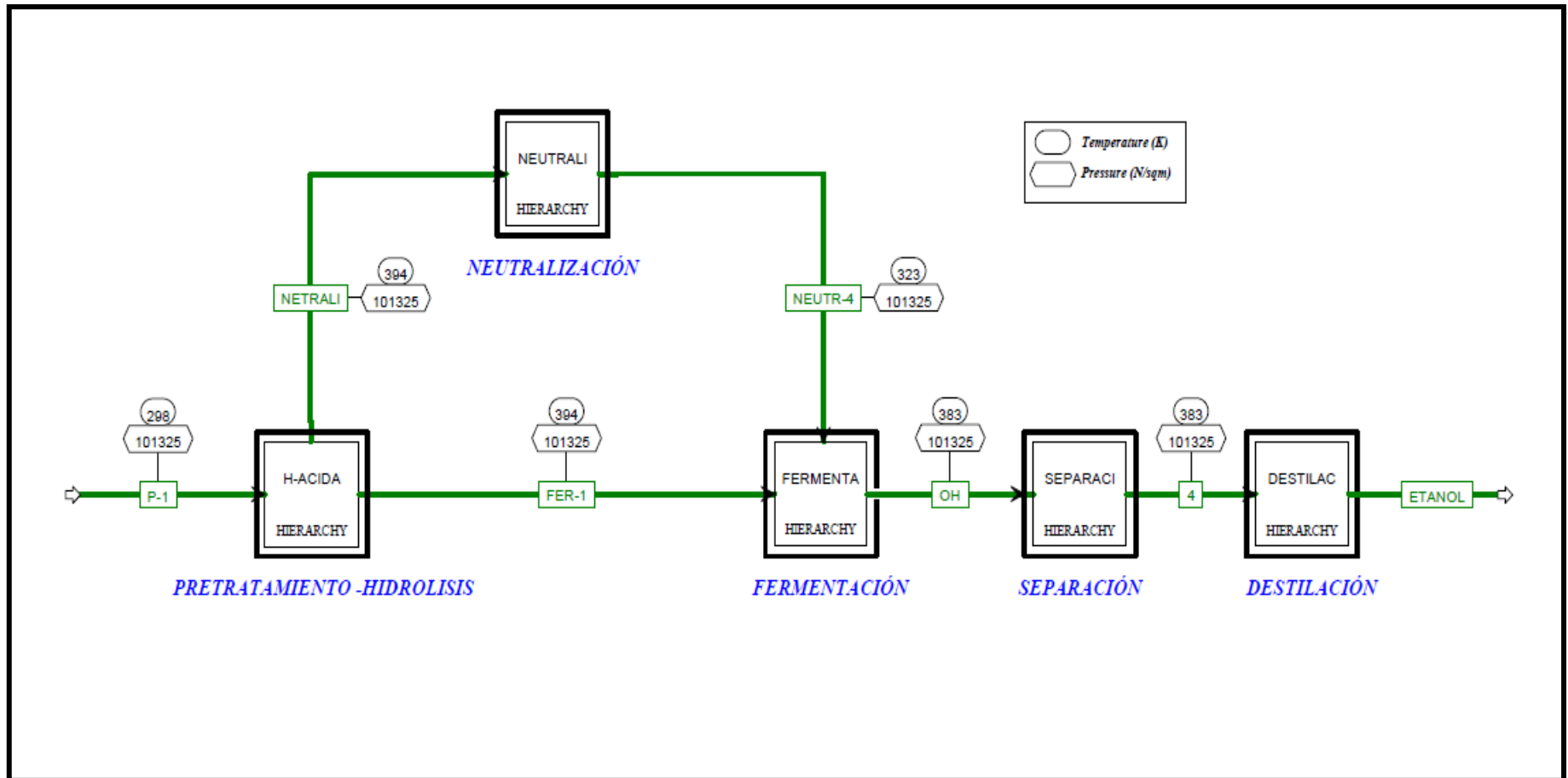
FUENTE: AUTORES

ESQUEMA DE SIMULACIÓN DE LA RUTA 2 (SSF)



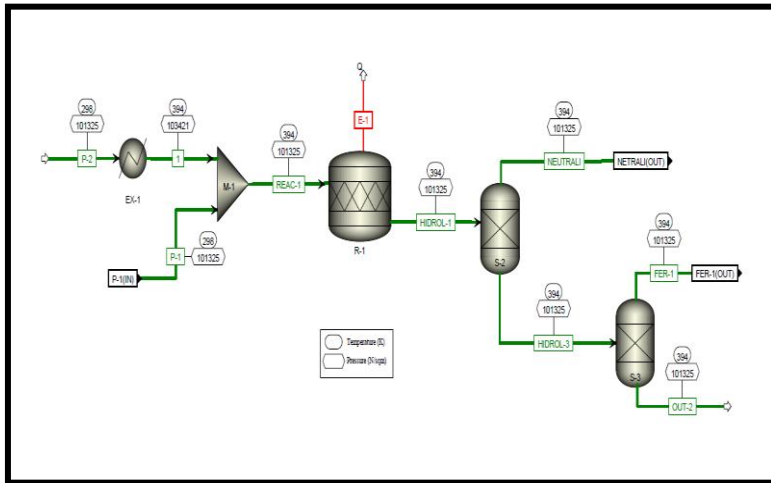
FUENTE: AUTORES

ESQUEMA DEL PROCESO SIMULADO UTILIZANDO LA RUTA 3 (TECNOLOGÍA DE HIDRÓLISIS ACIDA)

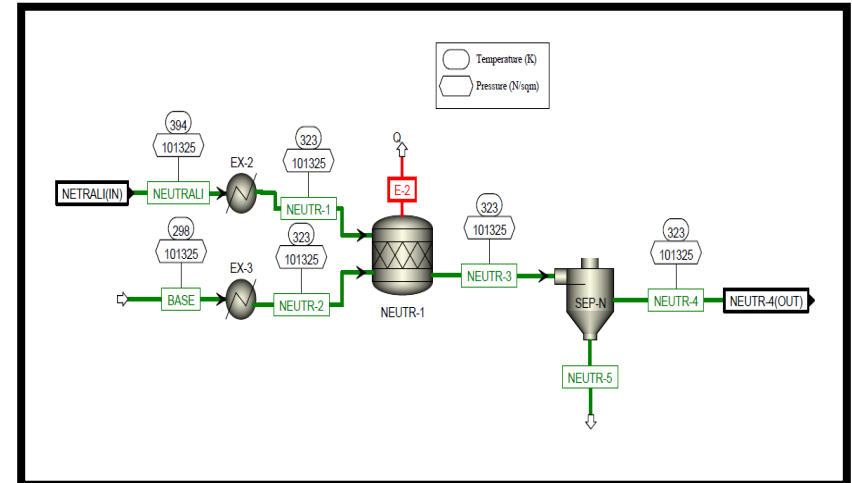


FUENTE: AUTORES

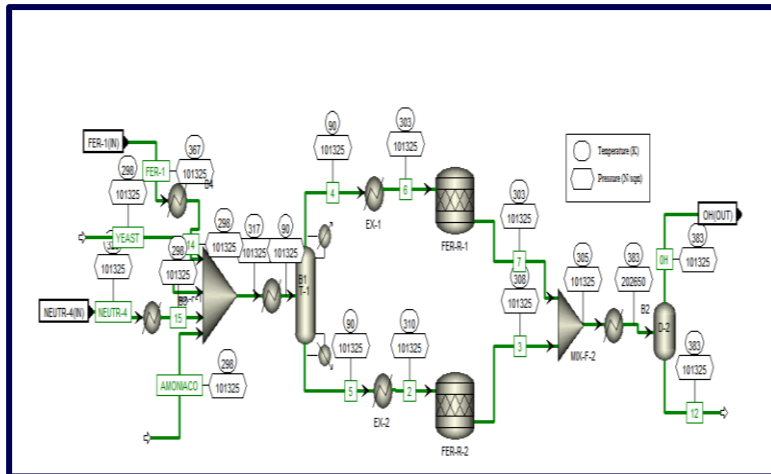
PRETRATAMIENTO – HIDRÓLISIS



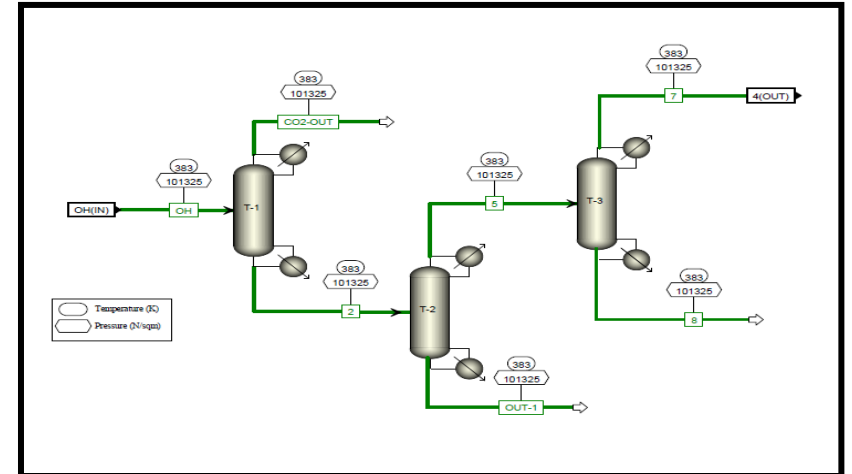
NEUTRALIZACIÓN



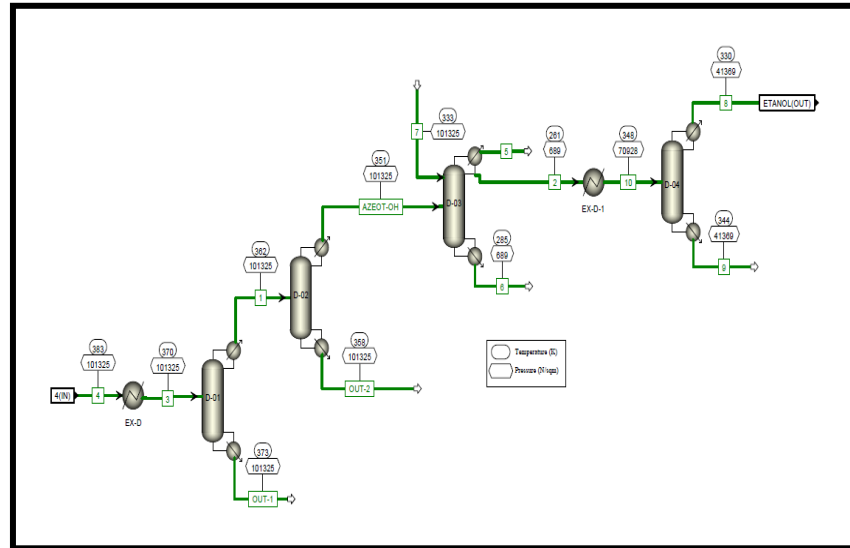
FERMENTACIÓN



PURIFICACIÓN



DESTILACIÓN



FUENTE: AUTORES