

ANÁLISIS TECNOECONÓMICO DEL PROCESO DE PRODUCCIÓN DE
ETANOL, IMPLEMENTANDO UN PRETRATAMIENTO TERMOMECAÍNICO CON
ÁCIDO SULFÚRICO DILUIDO Y SU COMPARACIÓN CON EL CASO BASE DEL
NREL.

FABIÁN GUILLERMO ACUÑA BARRAGAN
ÓSCAR FABIÁN CONTRERAS NAVAS.

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERIAS FISICO-QUIMICAS
ESCUELA DE INGENIERIA QUIMICA
BUCARAMANGA

2017

ANÁLISIS TECNOECONÓMICO DEL PROCESO DE PRODUCCIÓN DE
ETANOL, IMPLEMENTANDO UN PRETRATAMIENTO TERMOMECAÁNICO CON
ÁCIDO SULFÚRICO DILUIDO Y SU COMPARACIÓN CON EL CASO BASE DEL
NREL.

FABIÁN GUILLERMO ACUÑA BARRAGAN
ÓSCAR FABIÁN CONTRERAS NAVAS.

Proyecto de grado para optar al título de Ingeniero Químico

Director:

VLATCHESLAV KAFAROV
Ph.D en Ingeniería Química

Codirector:

NEILA MANTILLA
Ingeniera Química

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERIAS FISICO-QUIMICAS
ESCUELA DE INGENIERIA QUIMICA
BUCARAMANGA

2017

Este trabajo se lo dedicó a mi señor padre, Luis Guillermo Acuña Barragán, porque gracias a su apoyo en los momentos más difíciles pude seguir adelante en este juego que se llama vida universitaria, sin él no podría haber llegado hasta el punto en que estoy ahora.

También va dedicado a mi madre, Angelica Barragán Carreño la cual ha sido el regalo más grande que Dios, la vida y el destino me han dado y por esto, hoy 24 de mayo de 2017 día en el cual escribo esto se lo dedico como regalo de cumpleaños.

Dedicado también a mi único hermano, Camilo Acuña Barragán y a mis sobrinos Thomas y Marco que son la luz de su vida.

Fabián Guillermo Acuña Barragán

Dedico este logro a mi madre María Ludy Navas Pérez por su lucha sin fin contra toda adversidad con el sólo el anhelo de ver a sus hijos triunfar. Por acompañarme durante mi paso por la universidad y por darme fuerzas cuando pensé que sería un camino en vano.

A mis hermanos por Laura y Daniel porque a pesar de las peleas y las diferencias siempre me ofrecieron un apoyo.

Y por último a mi familia por su fe en mis capacidades cuando hasta yo mismo dudaba de conseguirlo.

Óscar Fabián Contreras Navas

AGRADECIMIENTOS

Le doy gracias a mis padres, por su esmero en mi crianza, por su ejemplo de buenos profesionales y más importante aún de buenas personas. A mi hermano camilo y a mis sobrinos por llevarle alegría a mis padres.

También le agradezco a la ingeniera Neila Milena Mantilla por confiar en nosotros y permitirnos trabajar junto a ella. A mi compañero Oscar Contreras por la dedicación que puso en este trabajo y a mis compañeros de laboratorio Mario, Yadira, Álvaro, Ingrid y Paola por hacer más amenas las arduas jornadas de trabajo.

A todos los profesores de la escuela de ingeniería química, por impartir conocimiento, siempre buscando formar más que buenos profesionales buenas personas. Por último, a mis amigos, Roa, Mayra, Jhouly, Alexander, Karen, Paola, Carlos, Fabián y todo el comité de los jóvenes, por haber hecho mi paso por la universidad una de las mejores etapas de mi vida.

Fabián Guillermo Acuña Barragán

AGRADECIMIENTOS

El carácter de una persona esta moldeado por las relaciones que construye a lo largo de una etapa. Por eso en este trabajo agradezco a todos aquellos a los que puedo llamar amigo, hermano y familia. Porque cada uno de ustedes a dejado, para bien o para mal, su propia huella en mí.

Además, agradezco con entusiasmo a Fabián Acuña por lidiar conmigo este calvario, a Neila Mantilla por llevar las riendas y a todo el grupo de bioetanol que hizo posible esto.

A la larga lista de “querubines” con los que formé amistad: Orlando, Mario, Said, Lineth, Malena, Daniel, Jesús, Paula, Lyda, Rodrigo, Ángela, Kevin, Rosmar, Federman, Dalix, Fabián Jaime... Que si fueran santos no serían tan buenos amigos.

Óscar Fabián Contreras Navas

CONTENIDO

INTRODUCCIÓN.....	18
1. METODOLOGÍA.....	25
1.1 FASE 1: ESTUDIO DEL CASO BASE	25
1.2 FASE 2: ESTUDIO DEL CASO NREL-ECOPETROL E IMPLEMENTACIÓN DEL PRETRATAMIENTO UIS-ECOPETROL SOBRE EL MODELO	26
1.2.1 Estudio del caso NREL-ECOPETROL	26
1.2.2 Selección del flujo de alimentación y composición de la materia prima.....	27
1.2.3 Topología y condiciones del proceso de pretratamiento UIS-ECOPETROL	28
1.2.4. Medida de la energía de molienda.	29
1.2.5. Hidrólisis enzimática	30
1.3 FASE 3: ANÁLISIS TÉCNICO-ECONÓMICO	32
1.3.1 Influencia individual de las modificaciones realizadas por UIS-ECOPETROL sobre el pretratamiento.	33
2. RESULTADOS Y ANÁLISIS.	36

2.1 ANÁLISIS TÉCNICO-ECONÓMICO GENERAL	36
3. CONCLUSIONES	41
4. RECOMENDACIONES	42
REFERENCIAS	43
BIBLIOGRAFÍA.....	47
ANEXOS	50

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Cambios principales para NREL-ECOPETROL.	26
Tabla 2. Composición química del bagazo de caña de azúcar.	27
Tabla 3. Condiciones y modificaciones del pretratamiento.....	29
Tabla 4. Condiciones y modificaciones de la hidrólisis.....	31
Tabla 5. Principales resultados Aspen Plus para el caso base y el caso UIS-ECOPETROL	40

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Diagrama de bloques simplificado para el proceso estudiado.....	20
Figura 2. Diagrama de flujo para el pretratamiento (A-200)	22
Figura 3. Diagrama de la metodología	25
Figura 4. Comparación escenarios sin rendimientos UIS-ECOPETROL con el Caso 0.....	36
Figura 5.Comparación escenarios con rendimientos UIS-ECOPETROL frente al Caso 5 (negro) y Caso 0 (rojo).....	37
Figura 6.Influencia porcentual en el MESP de por cada costo encada área. Caso 0 (izquierda) y caso 8 (derecha)	39

LISTA DE ANEXOS

Anexo A. Detalles, comentarios y sugerencias del manejo de las herramientas computacionales empleadas en este estudio.....	50
Anexo B. Cálculo de los índices económicos de sustancias químicas y laborales.	56
Anexo C. Tabla de costo e influencia porcentual de cada área del proceso sobre el MESP	58
Anexo D. Diagrama de bloques detallado para el proceso de producción de etanol lignocelulósico	59
Anexo E. Escenario de estudio Caso 0 (Anexo CD)	
Anexo F. Escenario de estudio Caso 1 (Anexo CD)	
Anexo G. Escenario de estudio Caso 2 (Anexo CD)	
Anexo H. Escenario de estudio Caso 3 (Anexo CD)	
Anexo I. Escenario de estudio Caso 4 (Anexo CD)	
Anexo J. Escenario de estudio Caso 5 (Anexo CD)	
Anexo K. Escenario de estudio Caso 6 (Anexo CD)	
Anexo L. Escenario de estudio Caso 7 (Anexo CD)	

Anexo M. Escenario de estudio Caso 8 (Anexo CD)

Anexo N. Escenario de estudio Caso 9 (Anexo CD)

RESUMEN

TÍTULO: ANÁLISIS TECNOECONÓMICO DEL PROCESO DE PRODUCCIÓN DE BIOETANOL, IMPLEMENTANDO UN PRETRATAMIENTO TERMOQUÍMICO CON ÁCIDO SULFÚRICO DILUIDO Y SU COMPARACIÓN CON EL CASO BASE DEL NREL.¹

AUTORES: Fabián Guillermo Acuña Barragán; Óscar Fabián Contreras Navas²

PALABRAS CLAVES: Bioetanol, pretratamiento, simulación, técnico, económico, bagazo de caña, lignocelulosa.

DESCRIPCIÓN:

Los combustibles producidos a partir de biomasa lignocelulósica han surgido desde el siglo pasado como una alternativa real para reemplazar los combustibles fósiles líquidos convencionales. En este trabajo se estudió que influencia económica tenía el reactor diseñado por UIS-ECOPETROL en el proceso global de producción.

El proceso global diseñado por NREL en 1999, fue modificado de acuerdo a las especificaciones UIS-ECOPETROL, y a los datos hallados experimentalmente por el grupo de biomasa UIS. Los cálculos de los indicadores financieros se hicieron de acuerdo a la metodología del NREL, utilizando las cotizaciones existentes y trasladándolas al presente con diferentes índices financieros como el cepci. Se observó una disminución en el costo de pretratamiento, sin embargo, un aumento en el costo de producción de enzimas fue observado debido al aumento de los sólidos insolubles en la zona de hidrolisis, además de una disminución en la producción anual de bioetanol.

El reactor UIS-ECOPETROL tiene una influencia al alza, aumentando el precio mínimo de venta, debido al aumento en la producción de enzimas y en la disminución de la producción anual. Sin embargo, el pretratamiento UIS-ECOPETROL impacta económicamente en un porcentaje menor que el pretratamiento del proceso original.

¹ Trabajo de grado

² Facultad de ingenierías Físico-Químicas. Escuela de Ingeniería Química. Centro de investigación en desarrollo sostenible en industria y energía. Director: Viatcheslav Kafarov, M. Sc. Ph. D.

ABSTRACT

TÍTULO: TECHNO-ECONOMIC ANALYSIS OF THE BIOETHANOL PRODUCTION PROCESS IMPLEMENTING A THERMOCHEMICAL PRETREATMENT WITH DILUTE SULFURIC ACID AND ITS COMPARISON WITH THE BASE CASE OF NREL¹

AUTORES: Fabián Guillermo Acuña Barragán; Óscar Fabián Contreras Navas²

PALABRAS CLAVES: Bioethanol, pretreatment, simulation, techno, economic, sugarcane bagasse, lignocellulosic.

DESCRIPCIÓN:

Fuels produced from lignocellulosic biomass have emerged since the last century as a real alternative to replace conventional fossil fuels. In this paper we study the economic influence of the reactor designed by UIS-Ecopetrol in the global production process.

The overall process designed by NREL in 1999 was modified according to the UIS-ECOPETROL specifications and to the data found experimentally by the UIS biomass group. The calculation of the financial indicators was made according to the NREL methodology, using the existing quotations and transferring them to the present with different financial indexes such as cepci. A decrease in the cost of pretreatment was observed, however an increase in the cost of enzyme production was observed due to the increase of the insoluble solids in the hydrolysis zone, in addition to a decrease in the annual production of bioethanol.

The UIS-ECOPETROL reactor has an increasing influence, increasing the minimum price of sale, due to the increase in the production of enzymes and the decrease of the annual production. However, the UIS-ECOPETROL pretreatment impacts economically less than the original process.

¹Bachelor Thesis

² Physical and Chemical Engineering's Faculty. School of Chemical Engineering. Research Center for Sustainable Development in Industry and Energy, Advisor: Viatcheslav Kafarov, M. Sc. Ph. D.

INTRODUCCIÓN

El estudio de biocombustibles ha sido impulsado desde el siglo pasado por la necesidad de nuevas fuentes de combustibles líquidos. Siendo en 1970 propuesto por primera vez la utilización de biomasa para la producción de etanol como sustituyente a los combustibles derivados del petróleo [1]. Sin embargo, no fue sino hasta la década de los 90, que el Laboratorio Nacional de Energía Renovable de Estados Unidos (*NREL*) encaminó fuertemente el desarrollo de un proceso global. El primer informe publicado en 1999 presentó la topología general del proceso y dividió al mismo en áreas especializadas, siendo una de ellas la de pretratamiento, y se establece el precio mínimo de venta (*MESP*) como indicador comparativo en futuras investigaciones [2]. El etanol lignocelulósico es una de las opciones más estudiadas porque no compite directamente con el suministro alimenticio [3] al utilizar, en general, los desechos de la industria agrícola y, específicamente en este estudio, bagazo de caña proveniente de la industria azucarera.

En el proceso de producción de etanol a partir de materia lignocelulósica, una fuente considerable de azúcares fermentables, el pretratamiento representa una parte significativa en la economía del proceso [4, 5] teniendo influencia en diferentes etapas: antes, en la adecuación de la materia prima y después, en la hidrólisis, fermentación y purificación [6]. Se ha enfocado en el estudio de las condiciones del pretratamiento porque tienen un impacto con respecto al producto final y puede definir la rentabilidad del proyecto [7], por ejemplo, Tao *et al.* (2002) presentan una combinación de ácido sulfúrico diluido, acetilación y refinamiento mecánico para intentar disminuir el precio mínimo de venta utilizando la metodología y los modelos del *NREL* [8].

Desde el 2011 y por medio del convenio 03 del mismo año se desarrolla un pretratamiento térmico y mecánico con ácido sulfúrico diluido para bagazo de caña cuyo principio mezcla diferentes tratamientos ya conocidos: ácido sulfúrico diluido, pretratamiento mecánico y presurización de la biomasa en el mismo equipo. La necesidad de conocer la influencia del pretratamiento desarrollado por UIS-ECOPETROL sobre la economía del proceso, implica la realización de una evaluación técnica y económica con el fin de estimar el *MESP* y comparar los resultados con el caso base desarrollado por el *NREL*.

Así, el objetivo principal de este trabajo es estudiar el efecto técnico y económico sobre una planta de producción de bioetanol a partir de bagazo de caña de azúcar, implementando el pretratamiento termomecánico con ácido sulfúrico diluido desarrollado por UIS-ECOPETROL en el equipo de trabajo de Bioetanol del grupo de investigación en desarrollo sostenible en industria y energía, CIDES.

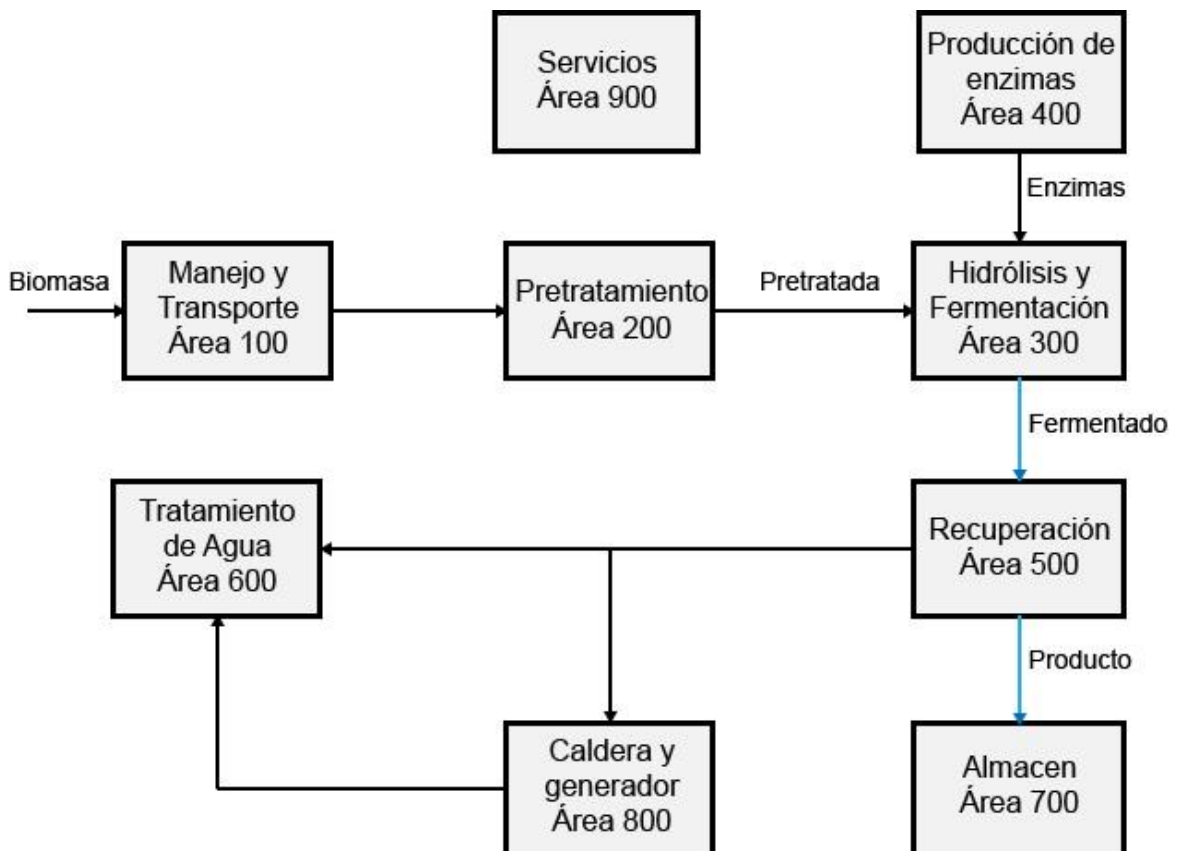
Para conseguir el objetivo mencionado, los autores dividen el esfuerzo en el cumplimiento de cinco premisas así:

1. Analizar el informe, el modelo DW111A y la hoja de cálculo desarrollados por el *NREL* en 2011, con el fin de conocer a profundidad el proceso y las suposiciones del caso original,
2. Analizar el modelo y la hoja de cálculo de un estudio posterior realizado por *NREL* para ECOPETROL en 2014,
3. Rediseñar el modelo Aspen Plus *NREL*-ECOPETROL modificando la topología de las áreas involucradas en el diseño propuesto por el UIS-ECOPETROL.
4. Simular el proceso de producción de bioetanol a partir de bagazo de caña utilizando los resultados experimentales obtenidos por el grupo de investigación,
5. Calcular el precio mínimo de venta al caso de estudio, y compararlo con el caso base del *NREL*-ECOPETROL.

El primer paso para cualquier proceso derivado del trabajo del *NREL* es el desarrollo de un conjunto de modificaciones y su implementación para el balance de masa y energía usando un modelo en Aspen Plus [9]. Este modelo cuenta con 144 bloques de operaciones unitarias, 668 corrientes (462 de materia y 206 de energía), 57 componentes y 70 bloques de control, y utiliza modelos termodinámicos y propiedades físicas propias del software y algunas desarrolladas por el *NREL* [10, 11, 12]

La Figura 1 presenta la topología general del proceso de producción de etanol a partir de biomasa lignocelulósica, la línea azul indica las corrientes que contienen el producto principal.

Figura 1. Diagrama de bloques simplificado para el proceso estudiado



El proceso que se describe en el reporte técnico del NREL de 2011, utiliza un pretratamiento (A-200) con ácido sulfúrico diluido, seguido de una hidrólisis enzimática y una fermentación con *Z. mobilis* (A-300). La hidrólisis es alimentada con un coctel de enzimas proveniente de la zona de producción enzimática (A-400) que utiliza *T. reesei* para este propósito. El etanol resultante de la fermentación se recupera en la zona de destilación y desnaturalización (A-500) que se mezcla con gasolina antes de llegar al área de almacenaje (A-700). El modelo incorpora también zonas adicionales como: tratamientos de aguas residuales (A-600), caldera de combustión de lignina (A-800), y servicios industriales (A-900).

La biomasa es enviada desde los silos de almacenamiento lavada y molida, procesos que no son tenidos en cuenta en el costo de la planta ni en el modelo de Aspen Plus, para ingresar así al proceso. Equipos de pesaje (M-101), descarga (M-102) y bandas transportadoras (C-101, C-102, C-103, C-105) conforman el Área 100 que aseguran el flujo de alimentación de 2500 toneladas diarias con 80% [P/P] de sólidos, para un total de 2000 toneladas secas diarias (para NREL 2011).

El sistema de transporte de alimentación (A100) lleva la biomasa a la zona de pretratamiento (A-200) (Figura 2), donde es sometida a procesos térmicos y químicos en tres etapas precalentamiento, pretratamiento ácido y tratamiento de oligómeros. Se utiliza agua de proceso caliente en el tornillo sin fin (M-203) para controlar el porcentaje de sólidos totales que entra al reactor vertical (M-204) con inyección de vapor de media (269° C y 191 psig), tiempo de residencia de 10 minutos y un porcentaje de sólidos totales a la salida del 30% [P/P]. Una serie de tornillos (C-205, M-205, C-206, C-207) alimentan el reactor horizontal (M-207) donde se adiciona más vapor (269°C y 191 psig) y una solución de H₂SO₄ al 4.7% [P/P]. El pretratamiento ácido es llevado a cabo durante 5 minutos, el porcentaje de sólidos de 26.8% a la salida del reactor consecuencia del vapor adicionado. Continúa hacia el tanque flash (T-203) donde se recupera y direcciona el vapor

conducido al tren de hidrólisis y fermentación (A-300) discontinuo donde se esperan 60 horas para completar un total de 84 horas de hidrolisis a 48°C.

Terminada la hidrólisis, un 10% de hidrolizado se utiliza como medio de crecimiento en el área de producción enzimática, el restante se enfría mediante la recirculación hasta alcanzar la temperatura óptima de fermentación (32°C). Corrientes de di-amonio fosfato (*DAP*), licor de maíz e hidrolizado utilizado como medio de cultivo son alimentados en el mismo (A-300) y la fermentación ocurre a 32°C, 1 atm de presión y un porcentaje de solidos totales de 19.8% [P/P]. El tiempo de la fermentación es de 36 horas. Las reacciones y conversiones en la etapa de fermentación fueron determinados experimentalmente teniendo en cuenta los inhibidores, 1.5 días después de iniciada la fermentación, el tanque es vaciado y se retiene el licor en el tanque (T-306), el porcentaje de etanol en esta etapa es de 5.4% [P/P]

En la etapa de recuperación el fermentado proveniente del equipo (T-306) se calienta hasta 103°C en el intercambiador de calor (H-501) y luego ingresa sobre el cuarto plato de la torre de destilación (D-501) donde se separa alrededor del 90% del agua y el CO₂ presentes. La torre de destilación de platos (D-501) posee 32 etapas (la corriente entra al plato No. 4, contada desde el tope) y una eficiencia de 48%, el vapor rico en etanol es retirado cerca al tope y enviado a la torre de rectificación (D-502), el CO₂ es venteado hacia la zona de tratamientos de agua con un mínimo contenido de etanol que se recupera en el depurador de agua (T-512). Alrededor del 0.8% [P/P] del etanol alimentado sale por los fondos de la torre (D-501).

Un porcentaje de las vinazas de la torre calientan el fermentado antes de ingresar a la misma torre, haciendo una integración energética con el intercambiador H-512, luego son enviadas al filtro prensa (S-505) para recuperar el etanol en la corriente. El retenido lignocelulósico se envía a la caldera con turbogenerador en

la zona (A-800). El vapor de etanol que sale por el tope máximo de la torre (D-501), se envía al tamiz molecular (M-503) donde se deshidrata el etanol y el retenido del tamiz rico en etanol (70%) es recirculado a la torre de rectificación (D-502), en el plato 14 (contada desde el tope).

El vapor con un contenido de 40% [P/P] de etanol es ingresado a la torre de rectificación (D-502), la cual tiene 45 platos con una eficiencia de 76%, siendo alimentado el vapor en el plato número 33 (contando desde el tope) donde se aumenta la concentración del etanol a un 92.5% [P/P]. El etanol deshidratado es enviado a los tanques de retención horizontal (T-701), para luego ser mezclado con gasolina, esta solución de etanol desnaturalizado es almacenada para luego ser empacada y vendida. Una planta de tratamiento de desechos hídricos (A-500) recicla parte del agua.

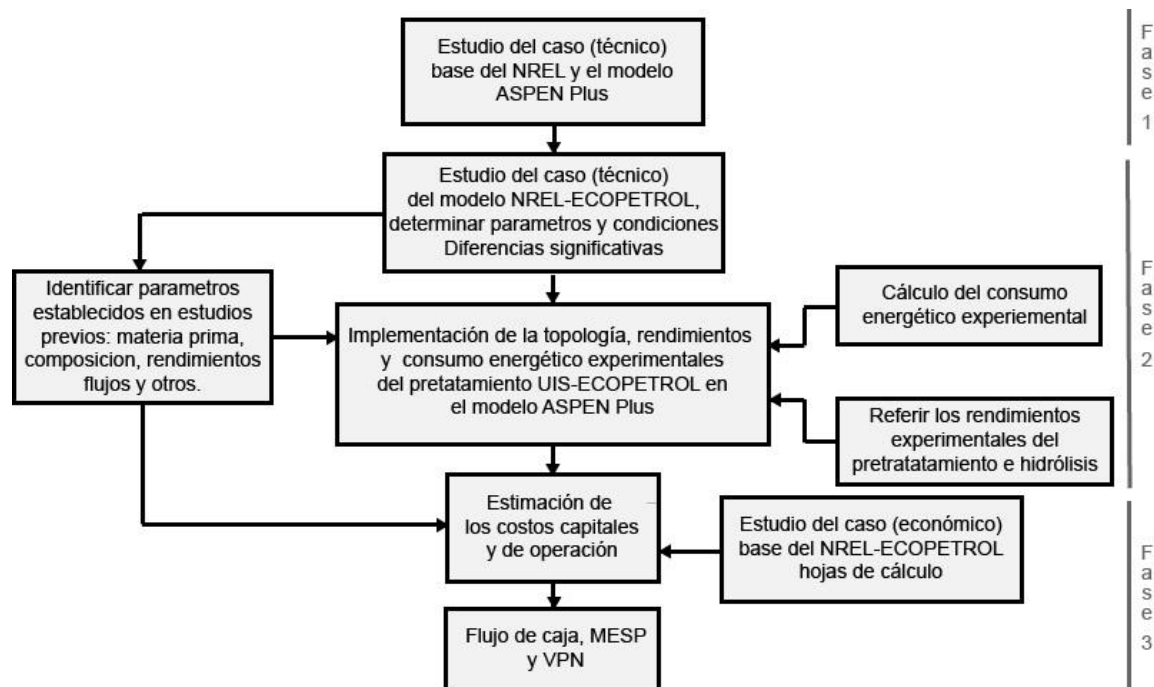
La zona usa digestor anaerobio y una pileta aerobia con nitrificación, deshidratación de lodos y osmosis inversa. La lignina recuperada en el equipo (S-505), es enviada a la zona de aprovechamiento energético (A-800), donde es alimentada a la caldera (M-803) y quemada para la producción de energía. No solo la biomasa recuperada es utilizada como combustible, también se alimenta el biogás procedente del biodigestor y los lodos recuperados en la zona de tratamientos de agua. Esta zona se hizo pensando en aprovechar al máximo los recursos energéticos que esta planta podría generar, cabe que la energía no consumida es vertida a la red eléctrica.

1. METODOLOGÍA

1.1 FASE 1: ESTUDIO DEL CASO BASE

La Figura 2 describe el enfoque usado en el desarrollo del actual estudio y la usada para la obtención de los datos económicos necesarios en la comparación. La primera fase de la metodología involucró la recopilación bibliográfica existente desde 1999 y hasta 2015. Parte de la cual se encontró en la documentación oficial del Laboratorio Nacional de Energía Renovable y en las revistas especializadas en biocombustibles *Bioresource Technology*, *Biofuels bioproducts and biorefinering*. A etapa permitió generar la descripción global del proceso de producción de etanol.

Figura 3. Diagrama de la metodología



1.2 FASE 2: ESTUDIO DEL CASO NREL-ECOPETROL E IMPLEMENTACIÓN DEL PRETRATAMIENTO UIS-ECOPETROL SOBRE EL MODELO ASPEN PLUS

1.2.1 Estudio del caso NREL-ECOPETROL. La segunda fase de la metodología comenzó con el análisis del estudio que en el año 2014 un convenio entre NREL y ECOPETROL permitió realizar, cambiando la materia prima utilizada en el caso base del 2011 (*Corn stover*) por bagazo de caña de azúcar, junto con el cambio del flujo alimentación. Algunos aspectos financieros fueron actualizados y otros implementados desde cero con el fin de corregir inconsistencias que pudiesen surgir al trasladar el estudio geográficamente (cambio de país) y temporalmente (de 2011 a 2014). Sin embargo, el modelo de Aspen utilizado mantuvo la topología establecida y se modificó con la información obtenida experimentalmente por el *NREL* para: caracterizaciones de bagazo de caña, rendimientos de pretratamiento e hidrólisis.

Tabla 1. Cambios principales para NREL-ECOPETROL.

Parámetro	NREL	NREL-ECOPETROL
Flujo de alimentación [ton seca/día]	2000	771.8
Pretratamiento		
$(Xilano)_n + n H_2O \rightarrow n Xilosa$	$Y_{xilano} = 0.9$	$Y_{xilano} = 0.76$
Hidrólisis		
$(Glucano)_n + n H_2O \rightarrow n Glucosa$	$Y_{glucano} = 0.9$	$Y_{glucano} = 0.856$
Fermentación		
$n Glucosa \rightarrow 2 Etanol + CO_2$	$Y_{glucosa} = 0.95$	$Y_{glucosa} = 0.92$
Financiero.		
Costo materia prima. [USD\$/ton seca]	58.50	40.64
Valor cotización del reactor de pretratamiento (M-207) [USD\$]	19,812,400	16,000,400
Año de cotización reactor M-207	2009	2013

1.2.2 Selección del flujo de alimentación y composición de la materia prima.

Se utilizó bagazo de caña (80% [P/P] sólidos totales) como materia prima y se seleccionó una tasa de 771.8 ton seca/día con 8.400 horas de trabajo al año según estudios previos de ECOPETROL facilitados al grupo de trabajo. Los datos utilizados de composición en el modelo, tomados de *NREL-ECOPETROL*, fueron similares a los obtenidos experimentalmente en la caracterización experimental de compañeros dentro del mismo estudio. Existe una diferencia apreciable para la arabinosa y los grupos acetilos, la primera debida a la poca efectividad de la columna de *HPLC* utilizada a la hora de obtener la composición de arabinosa en las muestras. Se decidió utilizar la caracterización de *NREL-ECOPETROL* para reducir el número de parámetros a evaluar (cambio en la composición). La Tabla 2 presenta la composición de la biomasa.

Tabla 2. Composición química del bagazo de caña de azúcar.

Sustancia	Composición [%P/P]	
	NREL-ECOPETROL	UIS-ECOPETROL
Celulosa	37.42	35.92 (1.61)*
Xilano	21.44	21.40 (0.15)*
Arabinano	7.61	1.81 (0.11)*
Lignina	20.45	21.27 (0.07)*
Cenizas	4.20	5.24 (0.03)*
Acetatos	2.87	4.69 (0.27)*
Proteínas	2.08	-
Extractivos**	3.93	4.4 (0.04)* – 1.36(0.12)*

* Desviación estándar.

** UIS-ECOPETROL caracterizó extractivos para agua y etanol por separado.

1.2.3 Topología y condiciones del proceso de pretratamiento UIS-ECOPETROL. Durante el transporte por el tornillo principal (sección termoquímica) la corriente de materia prima ácida al 1% [P/P] es impregnada con vapor a 130°C y 30 psig. Este cambio con respecto a la condición de NREL-ECOPETROL permite aumentar el vapor agotado y generar energía adicional. El vapor se usó para lograr una transferencia homogénea de la energía térmica, manteniendo la temperatura a 130°C, facilitando el refinamiento mecánico ablandando antes la biomasa. Las altas temperaturas son necesarias para la hidrólisis ácida [13]. La temperatura dentro del reactor es mantenida también mediante una chaqueta con vapor adicional a las mismas condiciones del vapor de impregnación.

UIS-ECOPETROL implementa una etapa de compresión y molienda adicional diseñada como un sistema de carcasa fija y eje rotatorio con dientes. El sistema es enfriado con una chaqueta para evitar la degradación del azúcar. Agua potable ingresa a temperatura ambiente, asumida en 25 °C, y abandona la molienda a 40°C. El presente trabajo modela el conjunto del nuevo reactor de pretratamiento empleando los rendimientos de las principales reacciones. Para la nueva condición de vapor se modificó la corriente del vapor agotado del turbogenerador, disminuyendo el flujo del vapor de alta (268°C, 176.4 psig) a cambio de un aumento en el vapor de baja presión. Las conversiones de las reacciones se presentan en la Tabla 3 y los restantes rendimientos fueron asumidos según los presentados por *NREL* para el bagazo de caña de azúcar en el estudio previo realizado para ECOPETROL [14], igualmente, el Anexo A contiene la descripción detallada de los cambios realizados sobre la simulación, así como algunos comentarios y sugerencias que surgieron durante el tratamiento y estudio de la misma.

1.2.4. Medida de la energía de molienda. La energía usada durante los experimentos de molienda fue medida con un amperímetro Siemens a 220V. El flujo eléctrico medido en el tiempo cero corresponde a la línea base. Después de obtenerla, se determinó la energía suministrada como la diferencia entre esta y la energía con el sin fin lleno [15]. El trabajo neto de la planta, que determina la compra o venta de energía adicional a la red eléctrica, se calculó como la diferencia entre la energía producida en el Área 800 y la total necesaria para la marcha del proceso.

Tabla 3. Condiciones y modificaciones del pretratamiento

Condición	NREL-ECOPETROL	UIS-ECOPETROL
Carga de ácido sulfúrico	22.1 mg/g biomasa seca	21.6 mg/ g biomasa seca
Temperatura	158 °C	130 °C
Presión	95 psig	30 psig
Carga total de sólidos	30% [P/P]	19-23% [P/P]
$(\text{Glucano})_n + n \text{H}_2\text{O} \rightarrow n \text{Glucosa}$	$Y_{\text{glucano}} = 9.9\%$	$Y_{\text{glucano}} = 0.2\%$
$(\text{Glucano})_n + n \text{H}_2\text{O} \rightarrow n \text{Glucosaolig}$	$Y_{\text{glucano}} = 0.3\%$	$Y_{\text{glucano}} = 2.5\%$
$(\text{Xylano})_n + n \text{H}_2\text{O} \rightarrow n \text{Xylosa}$	$Y_{\text{xilano}} = 76\%$	$Y_{\text{xilano}} = 11.8\%$
$(\text{Xylano})_n + n \text{H}_2\text{O} \rightarrow n \text{Xylosaolig}$	$Y_{\text{xilano}} = 2.4\%$	$Y_{\text{xilano}} = 28.8\%$
$(\text{Arabinano})_n + n \text{H}_2\text{O} \rightarrow n \text{Arabinosa}$	$Y_{\text{arabinano}} = 90\%$	$Y_{\text{arabiano}} = 9.2\%$
$(\text{Xylano})_n \rightarrow n \text{Furfural} + 2n \text{H}_2\text{O}$	$Y_{\text{xilano}} = 5.0\%$	$Y_{\text{xilano}} = 0.2\%$
Grupos acetilo \rightarrow Ácido acético	$Y_{\text{acetilo}} = 100\%$	$Y_{\text{acetilo}} = 73.4\%$

1.2.5. Hidrólisis enzimática. La hidrólisis enzimática fue realizada experimentalmente para una concentración baja de sólidos insolubles ($\approx 10\%$ [P/P]) [22] y los rendimientos obtenidos fueron luego implementados en el modelo Aspen sin realizar algún cambio en la topología original de esta etapa. Los rendimientos para las conversiones de azúcares experimentales fueron definidos como la razón de los monómeros y oligómeros liberados en la hidrólisis y la celulosa y hemicelulosa inicial [16] según la ecuación:

$$Y_i = \frac{Final - Inicial}{Inicial} \quad (1)$$

$$Y_i = \frac{Monómero_{final} - Monómero_{inicial}}{Polímero_{inicial} * F_1 + Oligómero_{inicial} * F_2} \quad (2)$$

Donde:

Y_i : Rendimiento para el glucosa o xilosa

$Monómero_{final}$: El peso en [kg] de los monómeros totales al final de la hidrólisis.

$Monómero_{inicial}$: El peso en [kg] de los monómeros antes de la hidrólisis.

$Polímero_{inicial}$: El peso en [kg] de Glucano o Xilano antes del hidrólisis

$Oligómero_{inicial}$: El peso en [kg] de oligómeros antes de la hidrólisis.

$F_1 - F_2$: Factores de conversión de polímero y oligómero a monómero respectivamente.

Sin embargo, el trabajo de caracterización no permite obtener directamente los rendimientos fraccionales para cada una de las reacciones a modificar. La metodología implementada para la obtención de los rendimientos implementados en la simulación tuvo los supuestos y el siguiente algoritmo tanto para la glucosa como para xilosa.

1. Dada la característica fundamental de la enzima hidrolítica de atacar primero las cadenas cortas de oligómeros (3-9 monómeros), se supone una conversión

total de los oligómeros iniciales en la corriente de alimentación al tanque de hidrólisis en discontinuo, pero no de los oligómeros liberados de los polímeros más grandes debido a la evidencia experimental obtenida que demostró concentraciones de cadenas de oligómeros después de la hidrólisis en el trabajo de Jiménez bajo el título Determinación de la accesibilidad enzimática en biomasa en biomasa lignocelulósica pretratada térmica y mecánicamente con ácido sulfúrico diluido por medio de hidrólisis enzimática. que se publica al tiempo que este y pertenece al mismo equipo de investigación.

2. La ecuación (2) permitió conocer la concentración de azúcar de salida para las corrientes provenientes del pretratamiento hacia el tanque de hidrólisis.
3. Una función objetivo hacia cero sobre la diferencia entre el rendimiento en el modelo y el obtenido experimentalmente, determinó el valor indicado en la Tabla 4.

Tabla 4. Condiciones y modificaciones de la hidrólisis

Condición	NREL-ECOPETROL	UIS-ECOPETROL
Temperatura	48°C	
Tiempo de residencia	3.5 días	
Carga enzimática	20 mg proteína/g glucano	
$(\text{Glucano})_n + n \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Glucosa}$	$Y_{\text{glucano}} = 85.6\%$	$Y_{\text{glucano}} = 80.4\%$
$(\text{Glucano})_n \rightarrow \text{Glucosa}_{\text{olig}}$	$Y_{\text{glucano}} = 5\%$	$Y_{\text{xilano}} = 5.38\%$
$(\text{Xylano})_n + n \text{H}_2\text{O} \rightarrow n \text{Xylosa}$	$Y_{\text{xilano}} = 0\%$	$Y_{\text{xilano}} = 64.5\%$
$(\text{Xylano})_n + n \text{H}_2\text{O} \rightarrow n \text{Xylosa}_{\text{olig}}$	$Y_{\text{xilano}} = 0\%$	$Y_{\text{xilano}} = 11.18\%$

Y_i: Rendimiento fraccional de la sustancia *i* en la reacción.

1.3 FASE 3: ANÁLISIS TÉCNICO-ECONÓMICO

Como se mencionó anteriormente, un análisis técnico-económico fue aplicado a este trabajo utilizando los balances de masa y energía del modelo Aspen con las implementaciones UIS-ECOPETROL. Para el cálculo del precio mínimo de venta estimado, se dividió el costo total de la producción de etanol en inversión de capital (*CAPEX*) y costos de operación (*OPEX*). La inversión de capital que incluye el precio del terreno donde se construiría la planta, el valor de adquisición e instalación de los equipos y el capital de trabajo, fueron tomados del estudio previo *NREL-ECOPETROL* aplicando escalado en el tiempo por medio del Índice de costo para plantas en Ingeniería Química (*CEPSI*) reportado para 2016 [17] además de un factor localización de 1.4 estimado por ECOPETROL. Por otro lado, para los costos de operación, que engloban la materia prima, los insumo, los servicios y los operarios, se utilizaron el Índice para sustancias químicas en la industria y el Índice laboral de trabajadores de la producción química para 2016 calculados a partir de los valores citados por *NREL* para años anteriores [18, 19] El precio sugerido por ECOPETROL para el bagazo de caña de azúcar fue 40 [\$USD/ton] con un porcentaje de humedad aproximado de 20%.

El número de empleados fue estimado considerando el grado de automatización para cada área y agregando un número de empleados de administración y apoyo [20]. El total de operarios de producción es consistente con el reporte de consultoría preparado para *NREL* por la *Renewable Fuels Association* [21].

1.3.1 Influencia individual de las modificaciones realizadas por UIS-ECOPETROL sobre el pretratamiento. Se estudió la influencia sobre el caso base de ocho escenarios hipotéticos y el caso UIS-ECOPETROL para observar el impacto de cada una de las modificaciones anteriormente descritas en el trabajo. Los casos fueron enumerados y consignados en la Tabla 5. Los escenarios simulados por separado en Aspen Plus arrojaron datos que fueron importados desde la plantilla de Exel: *Economic model to accompany the 2011 NREL Biochem design report* [22], donde la información como producción de etanol, generación total de trabajo, carga total de ácido, parámetros de operación, entre otras, modifican el precio mínimo de venta. Los detalles y la exactitud para este nivel de análisis podrían variar con un error del superior al 20 % [23].

Tabla 5. Escenarios de evaluados.

Casos	Vapor	Residencia [min]	Ácido [mg ácido / g biomasa seca]	Potencia de molienda [Kwh/ton]	Rendimientos UIS-ECOPETROL
0	158°C, 95 psig	15.0	22.1	0	No
1	130°C, 30 psig	15.0	22.1	0	No
2	158°C, 95 psig	7.5	22.1	0	No
3	130°C, 30 psig	7.5	22.1	0	No
4	130°C, 30 psig	7.5	22.1	113.22	No
5	130°C, 30 psig	15.0	22.1	0	Si
6	130°C, 30 psig	7.5	22.1	0	Si
7	130°C, 30 psig	7.5	22.1	113.22	Si
8*	130°C, 30 psig	7.5	21,6	113.22	Si
9+	130°C, 30 psig	7.5	21,6	113.22	Si

* Caso real UIS-ECOPETROL (experimental)

+ Suponiendo una reducción del 50% en el precio total del sistema de pretratamiento.

El Caso 0 o NREL-ECOPETROL, presenta las condiciones originales del estudio de 2014 sobre el proceso de producción de etanol, sobre este se realizaron los

cambios en el modelo (Anexo A). Los casos son progresivos el siguiente contiene una modificación adicional al anterior, con el fin de obtener las condiciones de UIS-ECOPETROL al final de todos los cambios. No obstante, la comparación se realizó en dos grupos diferentes tomando como referencia la aplicación de los rendimientos experimentales, porque un cambio sobre ellos, implica un cambio en la producción total de etanol usada como base para calcular el precio mínimo de venta.

El noveno y último caso permitió visualizar el efecto de la reducción del costo del reactor de pretratamiento (M-207) del 50% debido al cambio en las exigencias metalúrgicas consecuencia de la reducción de la carga ácida y de la temperatura en el equipo [24].

Los datos de los balances de masa y energía de la simulación de Aspen de los casos fueron usados después para determinar el número y tamaño de los equipos. Algunos de los costos fueron obtenidos por cotización basados en operaciones unitarias estándar o similares existentes pertenecientes a los colaboradores del *NREL* [25]. Si el proceso cambia y algunos equipos deben ser redimensionados, no se realiza de nuevo un análisis detallado. Usando la siguiente expresión de escalado exponencial, el costo es determinado basado en el nuevo tamaño o característica principal (geometría, flujos, *duty* o potencia).

$$\text{Nuevo costo} = \text{Costo original} * \left(\frac{\text{Nueva característica}}{\text{Característica original}} \right)^{\text{exp}}$$

El exponente de escalado (*exp*) es reportado por *NREL* (2002, 2011) [26]. y fue obtenido de los vendedores o de la literatura [27]. Una vez que todos los costos directos e indirectos fueron estimados usando flujo de caja en una hoja de cálculo que importa los datos de los balances del modelo Aspen y determina la economía del proceso de producción de etanol, el precio mínimo de venta y el valor presente

neto (VPN) para un interés de oportunidad sugerido por *NREL* de 10% efectivo anual. El resultado de este análisis permite apreciar, evaluar y comparar un precio razonable del producto final que es único para cada conjunto de variables y condiciones.

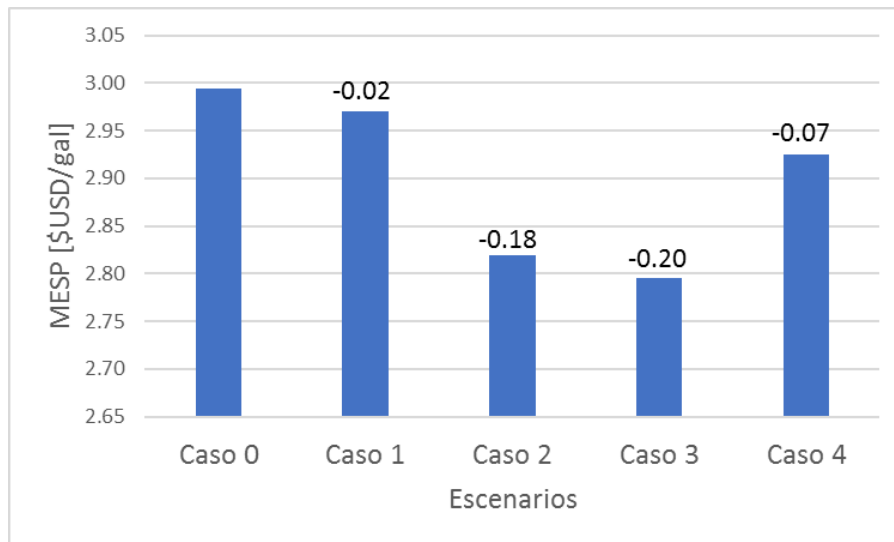
Al igual que el modelo Aspen Plus, el Anexo A presenta una descripción detallada de los cambios, comentarios y sugerencias de la hoja de cálculo. Los archivos digitales de cada caso se encuentran disponibles en los anexos en CD-ROM.

2. RESULTADOS Y ANÁLISIS.

2.1 ANÁLISIS TÉCNICO-ECONÓMICO GENERAL.

A pesar que estudios previos sobre el impacto económico de los pretratamientos con ácido diluido combinados con refinamiento mecánico arrojaron datos satisfactorios, también concluyeron que la sensibilidad financiera de estos es alta [28], es decir, el aumento o disminución del precio mínimo en céntimos de dólar implica cambios en millones de dólares en el flujo de caja. La Figura 4 consigna los precios de venta del etanol para los primeros 5 escenarios además del aumento o decremento del precio comparados con el caso original (Caso 0). Mientras que, por su parte, la Figura 5 permite observar el cambio en el *MESP* para los casos en los cuales se implementaron los rendimientos hallados por el equipo de Bioetanol.

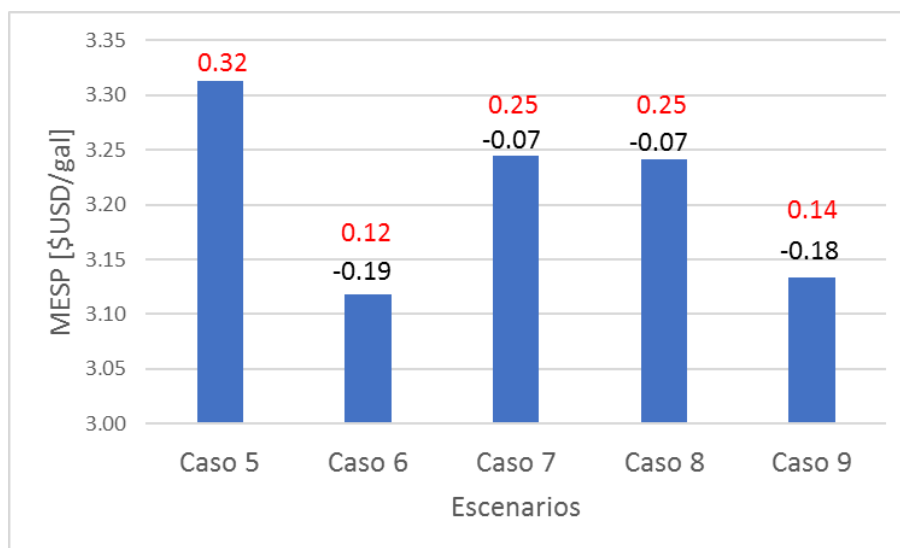
Figura 4. Comparación escenarios sin rendimientos UIS-ECOPETROL con el Caso 0.



Caso 0: sin modificaciones. **Caso 1:** vapor. **Caso 2:** tiempo de residencia. **Caso 3:** vapor y tiempo de residencia. **Caso 4:** vapor, tiempo de residencia y potencia de molienda.

Las modificaciones sobre el caso base de los parámetros estudiados para la implementación de UIS-ECOPETROL con los rendimientos originales encontrados para el estudio de 2014 tuvieron influencias a la baja, disminuyendo el precio mínimo de venta incluso para el aumento en la potencia de molienda de 4953 kW, siendo el factor más significativo la reducción en el tiempo de residencia con un descuento en el precio mínimo de 18 [¢USD/gal] mayor a los 2 [¢USD/gal] del vapor, estos dos cambios son suficientes para contrarrestar el consumo adicional de energía de la planta debida al refinamiento mecánico.

Figura 5. Comparación escenarios con rendimientos UIS-ECOPETROL frente al Caso 5 (negro) y Caso 0 (rojo)



Caso 5: vapor. **Caso 6:** tiempo de residencia. **Caso 7:** vapor y tiempo de residencia. **Caso 8:** vapor, tiempo de residencia, potencia de molienda y carga ácida. **Caso 9:** Reducción del precio de reactor M-207 por cambio de material.

La modificación del escenario hipotético Caso 1 (vapor de 130°C y 30 psig) aumentó la potencia neta en 355 kW (CD-ROM) con respecto al caso base

disminuyendo el precio mínimo en 0.8 %, equivalente a 0.6 [¢USD/gal], debido a las condiciones menos severas del vapor y al mayor aprovechamiento energético en el turbogenerador. El tiempo de residencia modificado a 7.5 minutos [31] (Caso 2) representó 5.9 % menos que el precio de NREL-ECOPETROL con 15 minutos, puesto que un tiempo menor reduce el número de reactores M-207 y la inversión en el área de pretratamiento.

Como se describió en la metodología, existen dos tipos de escenarios según la implementación, o no, de los rendimientos encontrados experimentalmente. Sustituir los rendimientos en el modelo Aspen por los obtenidos experimentalmente por UIS-ECOPETROL redujo la producción total de etanol de 8870 [kg/h] a 7892 [kg/h] cambiando la base por la cual se calcula el *MESP*.

El escenario 5 (vapor de 130°C y 30 psig) que tiene un precio estimado de venta mínimo de 3.31 [USD\$/gal] tiene un impacto apreciable si lo comparamos con los 2.99 [USD\$/gal] de NREL-ECOPETROL, sin embargo, resulta incorrecto comparar frente al caso de control el efecto individual en el precio de la reducción en la condición de vapor, debido al cambio en la producción de etanol anteriormente mencionado, aunque por supuesto la comparación del Caso 0 y el Caso 8 es posible porque determina el cambio total de todas las condiciones nuevas en el proceso. Los siguientes escenarios fueron comparados con el Caso 5 manteniendo la relación (flujo de etanol) entre ellos y con el Caso 0 para apreciar el efecto acumulado.

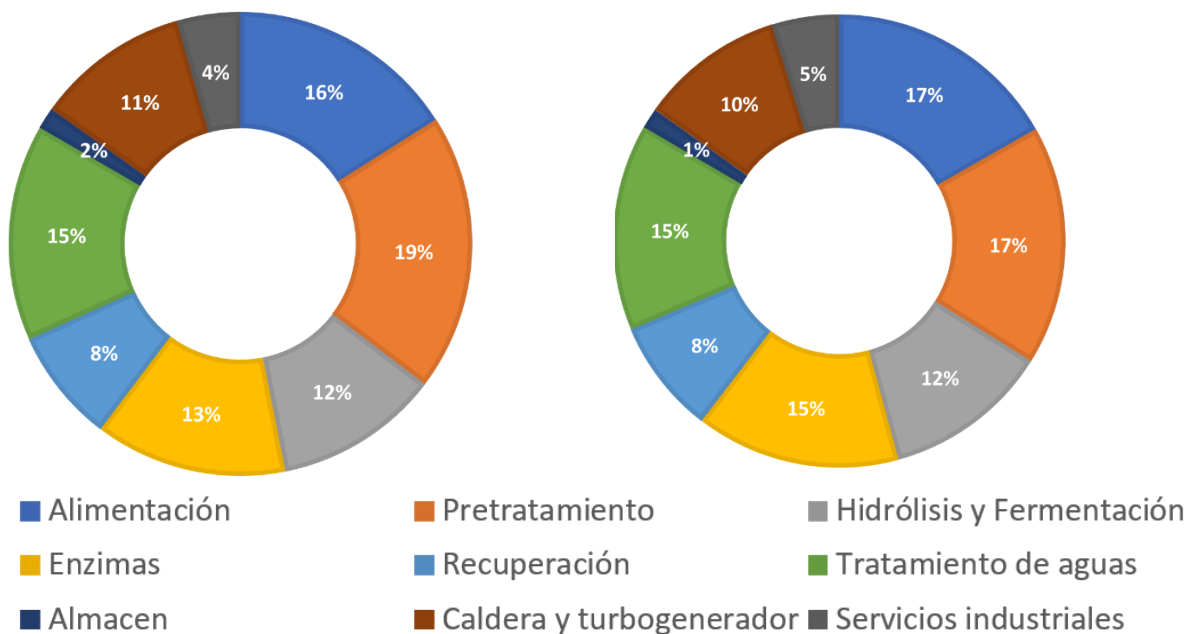
La modificación del tiempo de residencia (Caso 6) disminuyó en 19 [¢USD/gal] el precio mínimo (respecto al escenario 5), resultado similar al obtenido para el cambio en el tiempo de residencia entre Caso 0 y Caso 2 de la comparación anterior, por otra parte, el refinamiento mecánico (Caso 7) que, como se dijo anteriormente, aumenta considerablemente la potencia requerida por la planta, contribuyó en un aumento de 12 [¢USD/gal] menor al incremento por la

implementación de la molienda en el cuarto escenario. Esto debido a que, si bien, los rendimientos reducen la cantidad de azúcares fermentables que se convierten en etanol, aumenta la carga sólida total encargada de generar gran parte de la energía en el Área 800 y un aumento en la potencia requerida puede ser parcialmente suplida.

Los resultados del noveno caso no se comparan con el Caso 8 o UIS-ECOPETROL para apreciar la reducción en el precio mínimo que se obtendría cambiando las condiciones en el pretratamiento e invirtiendo en un reactor de acero inoxidable y no la aleación utilizada para 2014 de Incoloy.

2.2 COMPARACIÓN NREL-ECOPETROL VS UIS-ECOPETROL

Figura 6. Influencia porcentual en el MESP de por cada costo encada área. Caso 0 (izquierda) y caso 8 (derecha)



El octavo escenario corresponde al caso real y su comparación con el caso base representa el objetivo principal de este estudio. Las modificaciones de vapor,

molienda, rendimientos y tiempo de residencia se combinaron con la reducción de la carga acida (de 22.1 mg H₂SO₄/ gr de biomasa seca a 21.6 mg de H₂SO₄) significando una reducción en la compra de insumos. El decremento del precio mínimo de venta fue inapreciable con tres cifras significativas al aplicar la condición de ácido sulfúrico.

Porcentualmente (Figura 6), el área que afectó en mayor proporción este aumento fue la producción enzimática requerida para la hidrólisis (Área 400) puesto que es calculada según el flujo másico de Glucano que ingresa a la sacarificación. La Tabla 7 presenta el aumento en la corriente de sólidos insolubles que corresponde al alza en las enzimas necesarias y otras diferencias entre las corrientes de las principales azúcares consecuencia del cambio en los rendimientos de pretratamiento e hidrólisis.

Tabla 5. Principales resultados Aspen Plus para el caso base y el caso UIS-ECOPETROL

Corriente	NREL-ECOPETROL	UIS-ECOPETROL
Glucano salida de pretratamiento [kg/h]	10770	11539
Xilano salida de pretratamiento [kg/h]	1310	3618
Glucosa salida pretratamiento [kg/h]	1324	42
Xilosa salida de pretratamiento [kg/h]	5954	1089
Glucosa _{olig} salida de pretratamiento [kg/h]	36	421
Xilosa _{olig} salida de pretratamiento [kg/h]	0	2289
Glucosa salida de hidrólisis [kg/h]	11567	10821
Xilosa salida de hidrólisis [kg/h]	5895	6332
Bioetanol producido [kg/h]	8780	7892
Potencia neta [kW]	4191	-2400

3. CONCLUSIONES

El reactor UIS-ECOPETROL tiene una influencia al alza en el *MESP*, como consecuencia de los rendimientos menores comparados con los utilizados por NREL-ECOPETROL, aumentando los costos de operación en el área de producción de enzimas neta por galón de etanol.

A pesar de esto, el porcentaje en el costo que representa el pretratamiento en el total del precio de venta mínimo estimado disminuye con respecto al caso de control de 19 % a 17 % consecuencia del impacto positivo en la inversión del capital en el pretratamiento causada por la disminución del tiempo de residencia de 15 a 7.5 minutos.

El parámetro de la carga de ácido sulfúrico no tiene efecto en la economía, la disminución en el flujo total no se refleja en el costo de operación. El ahorro que representa la compra de H_2SO_4 menor es insignificante.

La potencia adicional necesaria para el refinamiento mecánico impacta apreciablemente en el precio mínimo de venta, aumentando alrededor de 12 [¢USD/gal] por cada 100 kWh/ton adicionales. Sin embargo, cambios menores al 10% en la potencia neta de la planta modificaron el valor del etanol en 3.4%

4. RECOMENDACIONES

Encaminar los estudios al mejoramiento de los rendimientos de la xilosa en el pretratamiento termoquímico es de vital importancia para la reducción del precio mínimo de venta estimado que, junto con el tiempo de residencia, representaron los cambios más influyentes sobre el *MESP*.

Mantener las condiciones de vapor originales de NREL-ECOPETROL porque no representa grandes cambios en los costos de operación y disminuye los rendimientos obtenidos. Sin embargo, es necesario continuar con experimentos que permitan comprobar la efectividad del acero inoxidable común a temperaturas menores a 150 °C con el fin de concluir si es posible una reducción de los costos capitales cambiando el material de fabricación del reactor de pretratamiento.

Los estudios realizados por medio de modelos matemáticos aproximados (como este), requieren ser sustentados con una gran cantidad de datos provenientes de trabajos experimentales previos. Por ejemplo, a falta de complejas cinéticas microbianas, los rendimientos en las etapas de pretratamiento e hidrólisis, deben ser función del porcentaje de sólidos que ingresa a dichas etapas y no un valor fijo. Además, los rendimientos de la fermentación están ligados a las composiciones de ácido sulfúrico y ácido acético que entra al proceso, sin embargo, a pesar de ser menores en el pretratamiento UIS-ECOPETROL no se tienen en cuenta en los rendimientos utilizados porque no hay datos experimentales para nuestras condiciones.

Por último, una exhaustiva revisión de los índices económicos es necesaria. No todos los países tienen el mismo sistema laboral y los precios, costos, salarios e intereses pueden variar por encima o por debajo de los factores de traslado temporal utilizados en la industria química global.

REFERENCIAS

- [1] LAMERS, Patrick et al. The emerging liquid biofuel market in Argentina: Implications for domestic demand and international trade. *Energy Policy*. 2012, vol. 36, nro 4, p. 1479–1490. ISSN 0301-4215.
- [2] NATIONAL RENEWABLE ENERGY LABORATORY. Lignocellulosic biomass to ethanol process design and economics utilizing co-current dilute acid prehydrolysis current and futuristic scenarios. Reporte Técnico. Golden, Colorado. 1999. NREL/TP-580-26157.
- [3] ROMANO, Silvia y GONZÁLEZ, Erenio. Biocombustibles líquidos en Iberoamérica. 1 ed. Buenos Aires: Ediciones Cooperativas, 2009. ISBN 978-987-652-043-0. p. 14.
- [4] NATIONAL RENEWABLE ENERGY LABORATORY. Lignocellulosic biomass to ethanol process design and economics utilizing co-current dilute acid prehydrolysis and enzymatic hydrolysis for corn stover and futuristic scenarios. Op. cit. p. 56.
- [5] NATIONAL RENEWABLE ENERGY LABORATORY. Lignocellulosic biomass to ethanol process design and economics utilizing co-current dilute acid prehydrolysis and enzymatic hydrolysis for corn stover. Reporte técnico. Golden, Colorado. 2002. NREL/TP-510-32438. p. 56.
- [6] YANG, Bin and WYMAN, Charles E. Pretreatment: the key to unlocking low-cost cellulosic ethanol. *Biofuels, bioproducts & biorefining*. 2007, vol.: 2, ISSN 1932-1031. p. 28.

[7] Ibid., p.28

[8] TAO, ling et al. improved ethanol yield and reduced minimum ethanol selling price (MESP) by modifying low severity dilute acid pretreatment with deacetylation and mechanical refining: 2) Techno-economic analysis. *Biotechnology for biofuels*. 2012, vol.: 5, nro. 69.

[9] NATIONAL RENEWABLE ENERGY LABORATORY. DW1111A.bkp [Modelo Aspen Plus] [En línea] Fecha: 2011. Requerimientos del Sistema: Windows 10, 8.1, 8, 7, Vista o XP (x86 y x64 bits) y Aspen Plus v7.2 o superior. Disponible en: http://www.nrel.gov/extranet/biorefinery/aspen_models/.

[10] NATIONAL RENEWABLE ENERGY LABORATORY. Lignocellulosic biomass to ethanol process design and economics utilizing co-current dilute acid prehydrolysis and enzymatic hydrolysis for corn stover and futuristic scenarios. *Op. cit.* p. 2-5.

[11] NATIONAL RENEWABLE ENERGY LABORATORY. Development of an ASPEN PLUS physical property database for biofuels component. Reporte técnico. Golden, Colorado. 2002. 36 p. NREL/MP-425-20685.

[12] NATIONAL RENEWABLE ENERGY LABORATORY. Process design and economics for Biochemical Conversion of Lignocellulosic Biomass to Ethanol. Dilute-acid pretreatment and enzymatic hydrolysis of corn stover Reporte técnico. Golden, Colorado. 2011. NREL/TP-5100-47764 p.1-4.

[13] AGUILAR R. *Kinetic study of the acid hydrolysis of sugar cane bagasse*. En: *Bioresource Technology*. 2002, vol. 83. ISSN: 0260-8774 p.311

[14] NREL-ECOPETROL. Bagasse_700_Sep 2014.bkp (Modelo Aspen Plus). Fecha: 2014. Requerimientos del Sistema: Windows 10, 8.1, 8, 7, Vista o XP (x86 y x64 bits) y Aspen Plus v7.2 o superior (Anexo en CD-ROM).

[15] CHEN, Xiaowen *et al.* Improving sugar yields and reducing enzyme loadings in the deacetylation and mechanical refining (DMR) process through multistage disk and Szego refining and corresponding techno-economic analysis. *ACS Sustainable Chem. Eng.* 2016, vol.: 4, ISSN: 324–333 p.

[16] HATZIS, Christos, RILEY, Cythia and PHILIPPIDS, Gerorge P. Detailed Material Balanc and Ethanol Yield Calculations for the Biomass-to-Ethanol Conversion Process. *National Renewable Energy Laboratory.* 1996. p.448

[17] CHEMICAL ENGINEERING. *Current economic trends: cepci january (Prelim.) and December (Final).* [en línea]. <http://www.chemengonline.com/current-economic-trends-cepci-january-prelim-and-december-final/>. [Citado 27 de abril 2017].

[18] FRED ECONOMIC DATA. *Producer Price Index by Industry: Other Basic Inorganic Chemical Manufacturing.* [en línea]. <https://fred.stlouisfed.org/series/htPCU325180325180811>. [Citado el 27 de abril 2017]

[19] BAREAU OF LABOR STATISTICS. *Average hourly earnings of production and nonsupervisory employees, chemicals, not seasonally adjusted.* [en línea]. <https://data.bls.gov/pdq/SurveyOutputServlet>. [Citado 28 de abril 2017].

[20] NATIONAL RENEWABLE ENERGY LABORATORY. Process design and economics for Biochemical Conversion of Lignocellulosic Biomass to Ethanol. Dilute-acid pretreatment and enzymatic hydrolysis of corn stover Reporte técnico. Golden, Colorado, Op cit. p. 64

[21] Urbanchuck, J. Contribution of the Ethanol Industry to the Economy of the United States. Prepared by LECG, LLC for the Renewable Fuels Association, 2008. Citado por Ibid. p.64

[22] NATIONAL RENEWABLE ENERGY LABORATORY. NREL Biorefinery Analysis Process Models excel spreadsheet. [en línea] http://www.nrel.gov/extranet/biorefinery/aspden_models/. [[Citado el 28 de abril 2017]

[23] NATIONAL RENEWABLE ENERGY LABORATORY. Process design and economics for Biochemical Conversion of Lignocellulosic Biomass to Ethanol. Dilute-acid pretreatment and enzymatic hydrolysis of corn stover Reporte técnico. Op cit. p.58

[24] CHEN, Xiaowen *et al.* Op cit. p. 5

[25] NATIONAL RENEWABLE ENERGY LABORATORY. Process design and economics for Biochemical Conversion of Lignocellulosic Biomass, Op cit. p.5

[26] Ibid., p.96-102

[27] Garrett, D.E., Chemical Engineering Economics, Van Nostrand Reinhold, New York, 1989. Citado en NATIONAL RENEWABLE ENERGY LABORATORY. Process design and economics for Biochemical Conversion of Lignocellulosic Biomass to Ethanol. Dilute-acid pretreatment and enzymatic hydrolysis of corn stover Reporte técnico. Golden, Colorado. 2011. NREL/TP-5100-47764 p.1-4.

[28] TAO, ling *et al* Op cit p.1

BIBLIOGRAFÍA

AGUILAR R. Kinetic study of the acid hydrolysis of sugar cane bagasse. En: *Bioresource Technology*. 2002, vol. 83. ISSN: 0260-8774

CHEMICAL ENGINEERING. Current economic trends: cepci january (Prelim.) and December (Final). [en línea]. <http://www.chemengonline.com/current-economic-trends-cepci-january-prelim-and-december-final/>. [Citado 27 de abril 2017].

CHEN, Xiaowen et al. Improving sugar yields and reducing enzyme loadings in the deacetylation and mechanical refining (DMR) process through multistage disk and Szego refining and corresponding techno-economic analysis. *ACS Sustainable Chem. Eng.* 2016, vol.: 4, ISSN: 324–333

FRED ECONOMIC DATA. Producer Price Index by Industry: Other Basic Inorganic Chemical Manufacturing. [en línea]. <https://fred.stlouisfed.org/series/htPCU325180325180811>. [Citado el 27 de abril 2017]

Garrett, D.E., *Chemical Engineering Economics*, Van Nostrand Reinhold, New York, 1989. Citado en NATIONAL RENEWABLE ENERGY LABORATORY. Process design and economics for Biochemical Conversion of Lignocellulosic Biomass to Ethanol. Dilute-acid pretreatment and enzymatic hydrolysis of corn stover Reporte técnico. Golden, Colorado. 2011. NREL/TP-5100-47764

HATZIS, Christos, RILEY, Cythia and PHILIPPIDS, George P. Detailed Material Balanc and Ethanol Yield Calculations for the Biomass-to-Ethanol Conversion Process. *National Renewable Energy Laboratory*. 1996

LAMERS, Patrick et al. The emerging liquid biofuel market in Argentina: Implications for domestic demand and international trade. *Energy Policy*. 2012, vol. 36, nro 4, p. 1479–1490. ISSN 0301-4215.

NATIONAL RENEWABLE ENERGY LABORATORY. Lignocellulosic biomass to ethanol process design and economics utilizing co-current dilute acid prehydrolysis current and futuristic scenarios. *Reporte Técnico*. Golden, Colorado. 1999. NREL/TP-580-26157.

NATIONAL RENEWABLE ENERGY LABORATORY. Lignocellulosic biomass to ethanol process design and economics utilizing co-current dilute acid prehydrolysis and enzymatic hydrolysis for corn stover. *Reporte técnico*. Golden, Colorado. 2002. NREL/TP-510-32438

NATIONAL RENEWABLE ENERGY LABORATORY. Development of an ASPEN PLUS physical property database for biofuels component. *Reporte técnico*. Golden, Colorado. 2002. 36 p. NREL/MP-425-20685.

NATIONAL RENEWABLE ENERGY LABORATORY. NREL Biorefinery Analysis Process Models excel spreadsheet. [en línea] http://www.nrel.gov/extranet/biorefinery/aspen_models/. [[Citado el 28 de abril 2017]

ROMANO, Silvia y GONZÁLEZ, Erenio. *Biocombustibles líquidos en Iberoamérica*. 1 ed. Buenos Aires: Ediciones Cooperativas, 2009. ISBN 978-987-652-043-0.

Urbanchuck, J. *Contribution of the Ethanol Industry to the Economy of the United States*. Prepared by LECG, LLC for the Renewable Fuels Association

YANG, Bin and WYMAN, Charles E. Pretreatment: the key to unlocking low-cost cellulosic ethanol. *Biofuels, bioproducts & biorefining*. 2007, vol.: 2, ISSN 1932-1031.

ANEXOS

Anexo A. Detalles, comentarios y sugerencias del manejo de las herramientas computacionales empleadas en este estudio

DETALLES DE LA ADECUACIÓN DE LA SIMULACIÓN Y LA HOJA DE CÁLCULO PARA EL PRETRATAMIENTO TÉRMICO-MECÁNICO CON ÁCIDO SULFÚRICO DILUIDO DE UIS-ECOPETROL

AJUSTES ANTES DE IMPLEMENTAR LAS MODIFICACIONES DE UIS-ECOPETROL

Ajustes a la simulación ECOPETROL.bkp

La simulación fue entregada al grupo de BIOETANOL con advertencias en la ejecución que se debían al mal funcionamiento del bloque de análisis de sensibilidad *MASSFLOW*. El error ocurría porque el agua alimentada al bloque 801 (corriente 811), que representa el turbogenerador encargado de suplir de electricidad la planta, era calculada por el bloque de especificaciones de diseño *SETSTEAM* en un intervalo de 25,000 y 40,000 [kg/h] suficiente para 2,000 [ton-seca/día] pero excesiva para el flujo de biomasa sugerida de 771.8 [ton-seca/día]. El problema fue resuelto cambiando los límites del intervalo de 1,000 a 1,000,000 y el nuevo flujo de agua fue calculado en 14,059.4 [kg/h] menor al límite inferior planteado en el caso original. El exceso de agua incrementaba inmensurablemente el vapor y el trabajo generado a valores poco verosímiles. El dominio del intervalo fue tomado para dar la mayor libertad posible al simulador, aunque por supuesto, un flujo fuera de lo común hubiera hecho necesario un ajuste.

Ajustes a la hoja de cálculo ECOPETROL.XLSM

Primero se actualizaron los índices económicos incluidos en la pestaña *INDICES* a 2016 para corregir en el tiempo los costos de equipos e insumos. Los índices fueron encontrados en las referencias sugeridas originalmente por NREL. Los índices fueron:

1. Chemical Engineer Plant Cost Index
2. Industrial Inorganic Chemical Index
3. Labor Index Earning of Chemical Production Workers

Para que el cambio en los índices sea tomado en cuenta por la hoja de cálculo, se indica en la pestaña *SET-UP* el nuevo rango de casillas en donde se alojan estos datos.

Se ejecutó el *SOLVER* para el precio mínimo de venta estimado (*MESP*) para verificar la corrección temporal. En ese momento, fue evidente que el documento EXCEL no correspondía exactamente a la misma simulación, pero si era un documento reciente comparado con la plantilla original del *NREL* de 2011 disponible online porque incluía un contrato de tratamiento de aguas, precios de insumos y de equipos actualizados a 2013.

Seguido de lo anterior, para el correcto funcionamiento de la hoja de cálculo, el Ph.D de *NREL* sugirió por email revisar si se trataba de un *bug* el que no se importaran las corrientes en las unidades correctas. Se cambiaron el set de unidades de sistema internacional (SI) a el set original de salida del modelo (OUT) y se calculó directamente la densidad de las corrientes que lo necesitaban incluyendo los datos de *MASS-FLOW* y *VOL-FLOW*. Se verificó tanto las unidades

como los valores comprobando con la simulación original *NREL* de 2011 antes de implementar en la de *ECOPETROL*.

AJUSTES PARA LA IMPLEMENTACIÓN DE LOS CAMBIOS REALIZADOS EN LOS ESCENARIOS DE ESTUDIO

Reducción en las condiciones de vapor

El modelo original de *NREL-ECOPETROL* modela el vapor consumido por el precalentador (M-204) por medio de un bloque de diseño (DESIGN SPEC). Estos bloques permiten iterar entre un intervalo una variable específica con el fin de cumplir un objetivo suministrado. El objetivo puede ser cualquier tipo de dato soportado por Aspen y que se pueda establecer manualmente por el usuario de ser necesario. El bloque no utiliza ningún método numérico iterativo, sencillamente evalúa la simulación tantas veces como pasos en el intervalo entregado haya. Y busca el valor que más se ajuste a nuestro objetivo.

La reducción de las condiciones de vapor al acaso *UIS-ECOPETROL*, significó también la reducción del número de corrientes de vapor del pretratamiento. Se desactivo la corriente 215 y el bloque A200.LPSTFLO que alimentaba el precalentador ya mencionado.

Entonces, el vapor calculado para las nuevas condiciones se realizó en la corriente 216 y con el bloque de diseño A200.REACHEAT que alimenta únicamente el reactor de pretratamiento M-207 así:

1. Se estableció la temperatura del reactor como el punto deseado 145 °C. Distintos puntos fueron probados, pero dada la integración energética del proceso falla a condiciones menores. Solucionar los problemas de

integración en una simulación ideal, es tan sencillo como agregar una energía de corriente suplementaria que, sin embargo, contrarrestaría la disminución de la temperatura del reactor en los costos de operación.

2. Se estableció una corriente de salida de calor del reactor para que sea nuestra corriente objetivo. La lógica de aspen permite aplicar corrientes iguales a cero y, una corriente de energía como cero supone una temperatura constante dentro del reactor para un estado idealmente estacionario.
3. La caldera A800 genera vapor de alta basado en el valor calculado en la corriente 216. Una turbina adicional sobre dicha corriente y antes de ingresar al reactor fue ubicada para agotar el vapor hasta obtener condiciones de baja (vapor saturado a 5 barg).
4. La cantidad de vapor es la necesaria para mantener el flujo de calor de reactor en cero para una temperatura interna de 130 °C.

El proceso de cálculo de vapor del área 200, también influye en el área 800 donde este es generado. La jerarquía de dependencias es:

1. El bloque A200.REACHEAT itera el valor del vapor entre 200 y 1,000,000 kg/hr hasta que encuentra un valor que satisfaga la expresión
$$Q_{M207} = 0$$
2. El calor sólo será cero [cal/s] con tolerancia de 5 [cal/s] si se alcanza la temperatura establecida en el reactor (T=130 °C).
3. El valor de la corriente 216 acaba de calcular, es copiada por medio del bloque de cálculo con Fortran en el bloque de cálculo A2-HPSTM del MAIN FLOWSHEET. De esta forma, Aspen “sabe” cuanto vapor debe generar para satisfacer la necesidad del reactor.
4. El agua necesaria para la caldera es calculada con el bloque corregido SETSTEAM del A800.810.

5. Finalmente, el trabajo generado en la turbina es adicionado al total del área 200 para ser operado en el MIXER y llevado a cálculo de trabajo neto en el área 900.

Integración con la potencia de Molienda.

La poca efectividad de Aspen Plus para procesos mecánicos, obligó al NREL y a este estudio a incorporar la totalidad del trabajo de los tornillos de alimentación, tornillos de transporte, tolvas, mezcladores de motor y cualquier otro equipo con consumo eléctrico por medio de sentencias Fortran en diferentes bloques de cálculo a lo largo de todo el proceso y en todas las áreas que contiene equipos de consumo energético con partes mecánicas.

Siguiente esta metodología, la potencia de molienda se incluyó en el bloque de cálculo A200.A2POWER en la línea final y comentado para futuras revisiones así:

```
C PARA 123.22 KWh POR UIS-2017
F WMOLIEND=113.22 * TOTFLO/1000
```

Donde WMOLIEND es la corriente en la topología unida al mixer general de trabajo del área 200 (A200.WPTRX) que representa la potencia de la molienda. La variable TOTFLO se definió como el flujo total alimentado a la planta (Corriente 105) en kilogramos. Sin embargo el valor de potencia suministrado por ECOPETROL se encuentra en unidades de ton. Por eso la división por mil.

Rendimientos y tiempo de residencia

Los rendimientos fueron calculados con la función objetivo de Excel como se indica en la metodología. Para implementarlos, se hace directamente sobre las reacciones de los reactores de pretratamiento e hidrólisis (M-207 y F300SAC). Resaltar que las características desarrolladas por NREL para el modelo ya cuenta

con los factores de conversión de Polímero y Oligómero a Monómero de hexosa y pentosa de 0.9 y 0.88 respectivamente. Por otro lado, el tiempo de residencia no es modelado en Aspen sino en sistemas discontinuos y se debe usar la hoja de cálculo.

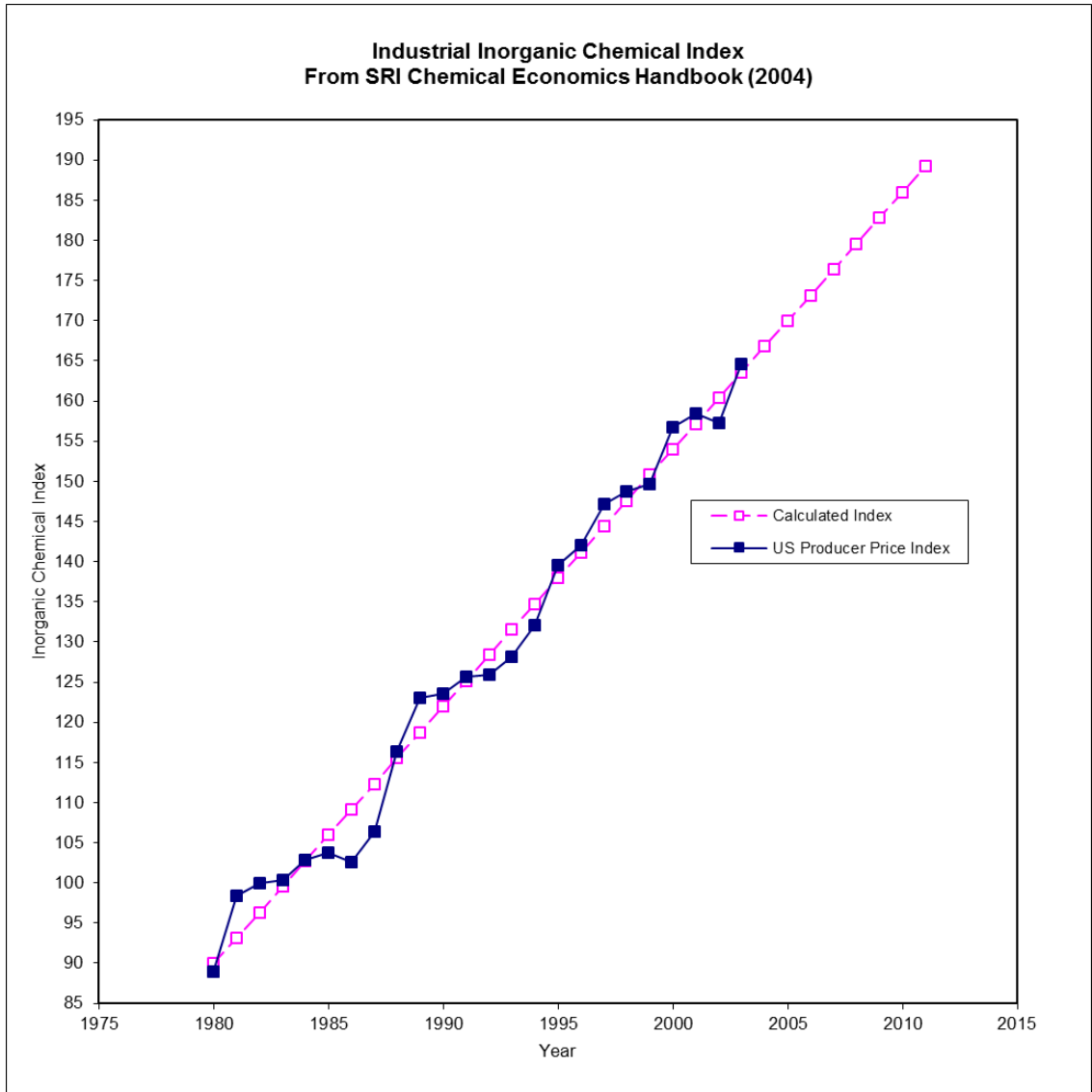
COMENTARIOS Y SUGERENCIAS

Desde el punto de vista de los autores, el estudio de un modelo técnico-económico debe ir ligado al estudio de los reportes técnicos que permitieron desarrollar las herramientas matemáticas. Permitiendo contrarrestar metodologías y suposiciones creadas por los desarrolladores de los modelos. También es necesario entender que las simulaciones no son “mágicas” y que los valores reportados siempre corresponden a la información suministrada por el usuario. Tal como se dijo en las recomendaciones, las falencias del modelo Aspen está ligadas a la falta de experimentación y de la consignación de más datos experimentales que permitan generar un modelo robusto. Se sigue sugiriendo la adecuación de sistemas “bio” en métodos numéricos con Fortran que permitan modelar las hidrólisis y las fermentaciones en función de las condiciones, el sustrato inicial, el producto y los inhibidores.

Por otro lado, la complejidad de las herramientas desarrolladas por NREL dan fe de lo madura de la investigación en este campo que tiene la agencia.

Anexo B. Cálculo de los índices económicos de sustancias químicas y laborales.

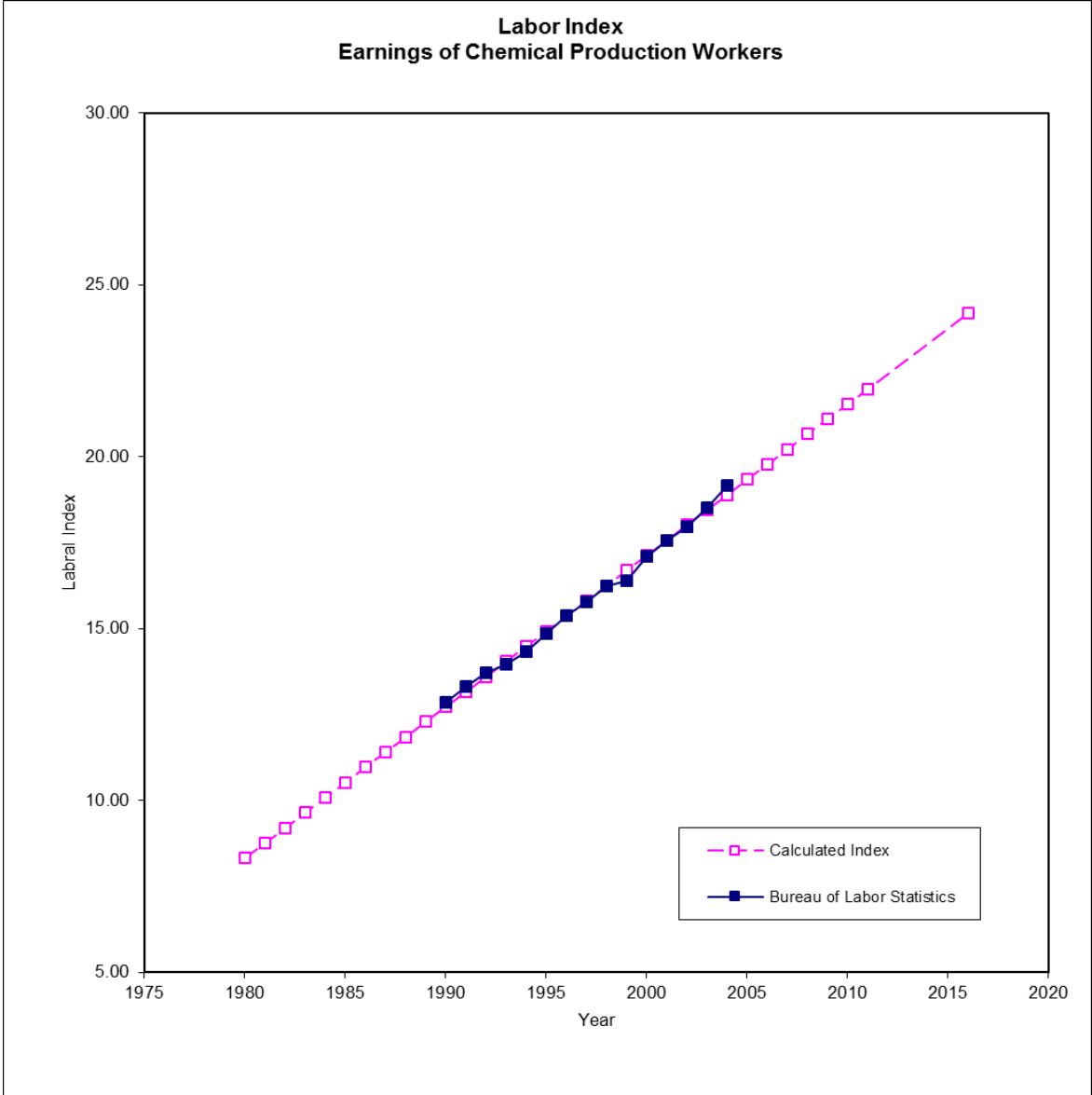
Anexo B.1 Índice de productos químicos inorgánicos



Fuente: NREL 2011

$$Index = 3.20 * year - 6249.4$$

Anexo B.2 Índice laboral



Fuente: NREL 2011

$$Index = 0.4407 * year - 864.37$$

Anexo C. Tabla de costo e influencia porcentual de cada área del proceso sobre el MESP

Anexo C.1 Influencia directa y porcentual sobre el MESP

COMPARACIÓN INFLUENCIA PORCENTUAL Y DIRECTA SOBRE EL MESP PARA NREL-ECOPETROL VS UIS-ECOPETROL						
Área	Influencia porcentual		Influencia porcentual normalizada		Costo directo por galón [USD]	
	Caso 0	Caso 8	Caso 0	Caso 8	Caso 0	Caso 8
Alimentación	16.4%	16.8%	16.01%	16.8%	0.48	0.54
Pretratamiento	19.8%	17.2%	19.33%	17.1%	0.58	0.56
Hidrólisis y Fermentación	11.8%	11.9%	11.55%	11.9%	0.35	0.39
Enzimas	13.7%	14.7%	13.41%	14.6%	0.40	0.47
Recuperación	8.1%	8.2%	7.95%	8.2%	0.24	0.27
Tratamiento de aguas	15.5%	14.8%	15.11%	14.8%	0.45	0.48
Almacén	1.5%	1.5%	1.51%	1.4%	0.05	0.05
Caldera y turbogenerador	10.9%	10.4%	10.70%	10.3%	0.32	0.33
Servicios industriales	4.5%	4.8%	4.43%	4.8%	0.13	0.16
Total	102.2%	100.3%	100.0%	100.0%	2.99	3.24

Anexo D. Diagrama de bloques detallado para el proceso de producción de etanol lignocelulósico

