

Modelamiento, integración y evaluación exergética de la producción conjunta de bioetanol de primera, segunda y tercera generación, a partir de caña de azúcar y biomasa de microalgas.

Viviana Quintero Dallos

Tesis presentada como requisito para optar por el título de Doctora en Ingeniería Química

Director

Viatcheslav Kafarov

Doctor en Ciencias Técnicas

Codirectora

Liliana Hernández

Doctora en Ingeniería Química

Universidad industrial de Santander

Facultad de Ingenierías Físicoquímicas

Escuela de Ingeniería Química

Doctorado en Ingeniería Química

Bucaramanga

2018

Contenido

	Pág.
Introducción	18
1. Generalidades.....	21
1.1 Bioetanol denominado de primera generación (1G).....	21
1.2 Bioetanol denominado de Segunda Generación (2G).....	24
1.3 Bioetanol denominado de Tercera Generación (3G)	26
1.4 Exergía	28
1.4.1 Exergía de Flujo	30
1.4.2 Exergía de flujo de calor	31
1.4.3 Exergía de trabajo eléctrico	32
1.4.4 Irreversibilidades.....	32
1.4.5 Balance Exergético para un volumen de Control	33
1.4.6 Eficiencia Exergética	33
1.4.7 Análisis Exergético	34
1.5 Integración de procesos.....	35
1.5.1 Optimización.....	36
1.5.2 Programación matemática.....	37
2. Hipótesis	40
3. Objetivos	41
3.1 Objetivo general.....	41

3.2 Objetivos específicos	41
4. Evaluación exergética del proceso de obtención de bioetanol denominado primera generación (1G) (caso colombiano)	42
4.1 Estado del arte	42
4.1.1 Esquema de procesamiento dual Azúcar- Bioetanol caso colombiano	44
4.2 Metodología.	49
4.2.1 Análisis del Proceso	49
4.2.2 Análisis Exergético	51
4.3 Discusión y Resultados	52
4.3.1 Simulación del proceso	52
4.3.2 Análisis exergético	72
4.4 Conclusiones del Capítulo	87
5. Síntesis y evaluación exergética de una ruta de procesamiento para obtener bioetanol denominado segunda generación (2G) a partir de bagazo de caña	88
5.1 Estado del arte	88
5.1.1 Pretratamiento	91
5.1.2 Hidrólisis	92
5.2 Generalidades de la Síntesis de Procesos por Programación Matemática	95
5.2.1 Generación de la Superestructura.	95
5.3 Metodología	100
5.3.1 Síntesis de la ruta de procesamiento	100
5.3.2 Análisis Exergético	102
5.3.3 Evaluación exergética	103

5.4 Resultados y Análisis	103
5.4.1 Generación de la superestructura	103
5.4.2 Formulación Matemática	106
5.4.3 Evaluación exergética	111
5.5 Análisis Global del Proceso	121
5.6 Conclusiones del capítulo	123
6. Síntesis y evaluación exergética de una ruta de procesamiento para la obtención de bioetanol denominado tercera generación (3G).....	124
6.1 Metodología	132
6.1.1 Índice Métrico: Potencial económico neto	133
6.1.2 Diagrama conceptual del proceso	135
6.2 Resultados y análisis de resultados	139
6.2.1 Digestión Anaerobia	139
6.2.2 Cultivo y recuperación de Biomasa de microalga	140
6.2.3 Disrupción Celular	142
6.2.4 Extracción de lípidos.....	143
6.2.5 Producción de Biodiesel	144
6.2.6 Análisis exergético.....	145
6.3 Análisis Global del Proceso	150
6.4 Conclusiones del capítulo	151
7. Integración y evaluación exergética de la producción de bioetanol usando tecnologías de primera, segunda y tercera generación.....	152
7.1 Metodología	154

7.1.1 Definición del Esquema Integrado.....	154
7.1.2 Integración Energética	155
7.1.3 Integración Másica.....	156
7.2 Evaluación Exergética	156
7.3 Resultados y Análisis de Resultados.....	156
7.3.1 Integración energética.....	160
7.3.2 Integración másica.	172
7.4 Análisis exergético.....	183
8. Conclusiones y recomendaciones generales	185
9. Novedad científica	188
Referencias Bibliográficas	189
Apéndices.....	209

Lista de figuras

	Pág.
<i>Figura 1.</i> Producción Mundial Bioetanol.	22
<i>Figura 2.</i> Alternativas de aprovechamiento para la biomasa de microalga.	27
<i>Figura 3.</i> Definición de exergía.	29
<i>Figura 4.</i> Representación de la asignación fuente - intercepto - depósito.	38
<i>Figura 5.</i> Esquema general producción dual azúcar-etanol.	45
<i>Figura 6.</i> Estimación punto de ebullición para soluciones acuosas de sacarosa	53
<i>Figura 7.</i> Configuración etapa de Molienda.	54
<i>Figura 8.</i> Configuración etapa de clarificación.	56
<i>Figura 9.</i> Configuración etapa de evaporación.	58
<i>Figura 10.</i> Configuración etapa de cristalización.	60
<i>Figura 11.</i> Esquema simulación etapa fermentación.	63
<i>Figura 12.</i> Esquema Destilación- Bioetanol.	65
<i>Figura 13.</i> Esquema Caldera.	68
<i>Figura 14.</i> Configuración Turbina. A.	70
<i>Figura 15.</i> Molino I- Etapa de extracción de Jugo.	74
<i>Figura 16.</i> Eficiencia exergética de las etapas del proceso integrado azúcar- bioetanol.	86
<i>Figura 17.</i> Estructura Biomasa Lignocelulósica.	89
<i>Figura 18.</i> Esquema básico de procesamiento de biomasa para obtener Bioetanol.	90
<i>Figura 19.</i> Estrategias para integración de las etapas de hidrólisis y sacarificación.	93

<i>Figura 20.</i> Representación genérica de una Superestructura.....	96
<i>Figura 21.</i> Esquema superestructura.	106
<i>Figura 22.</i> Ruta de procesamiento obtenida por programación matemática.	110
<i>Figura 23.</i> Esquema pretratamiento explosión de vapor.	111
<i>Figura 24.</i> Esquema etapa neutralización.....	113
<i>Figura 25.</i> Esquema configuracion SSF.....	115
<i>Figura 26.</i> Esquema etapa separación.	116
<i>Figura 27.</i> Irreversibilidad y eficiencia exergética del proceso productivo de bioetanol de segunda generación.	123
<i>Figura 28.</i> Esquema general de procesamiento de biomasa de microalgas bajo el concepto de biorefinería.	125
<i>Figura 29.</i> Esquema metodología desarrollada.	132
<i>Figura 30.</i> Diagrama conceptual de Proceso.....	135
<i>Figura 31.</i> Esquema simulación digestión anaerobia.	139
<i>Figura 32.</i> Esquema simulación cultivo y recuperación de microalga.....	141
<i>Figura 33.</i> Esquema simulación disrupción celular.	143
<i>Figura 34.</i> Esquema simulación etapa extracción de lípidos.	143
<i>Figura 35.</i> Esquema simulación producción de biodiesel.	144
<i>Figura 36.</i> Análisis exergético del proceso de tercera generación.	150
<i>Figura 37.</i> Esquema de integración básico para la producción de bioetanol 1G, 2G y 3G.....	158
<i>Figura 38.</i> Curva compuesta corrientes caso de estudio.	162
<i>Figura 39.</i> Curvas compuestas desplazadas	162
<i>Figura 40.</i> Gran curva compuesta	163

<i>Figura 41.</i> Diagrama intervalos de temperatura.	166
<i>Figura 42.</i> Red de intercambiadores de calor	170

Lista de tablas

	Pág.
Tabla 1. <i>Plantas de Bioetanol Comercial de segunda generación</i>	25
Tabla 2. <i>Plantas productoras de Bioetanol en Colombia</i>	44
Tabla 3. <i>Composición de la caña de azúcar</i>	52
Tabla 4. <i>Principales corrientes en la etapa de extracción</i>	55
Tabla 5. <i>Principales corrientes involucradas en la etapa de clarificación</i>	57
Tabla 6. <i>Principales corrientes involucradas en la etapa de evaporación</i>	59
Tabla 7. <i>Condiciones de Operación para las unidades de evaporación</i>	60
Tabla 8. <i>Condiciones de Operación</i>	61
Tabla 9. <i>Principales corrientes en la cristalización</i>	62
Tabla 10. <i>Reacciones llevadas a cabo en la fermentación</i>	63
Tabla 11. <i>Corrientes etapa fermentación</i>	64
Tabla 12. <i>Corrientes etapa Destilación</i>	66
Tabla 13. <i>Rendimientos de ingenio y destilería</i>	66
Tabla 14. <i>Parámetros caldera</i>	69
Tabla 15. <i>Parámetros Turbina</i>	71
Tabla 16. <i>Indicadores etapa cogeneración</i>	72
Tabla 17. <i>Propiedades Termodinámicas de las corrientes (Equipo M1)</i>	74
Tabla 18. <i>Fracción molar de los componentes en la corriente</i>	74
Tabla 19. <i>Exergía física para las corrientes del equipo M1</i>	75

Tabla 20. <i>Exergía química de los componentes</i>	76
Tabla 21. <i>Exergía química de las corrientes</i>	76
Tabla 22. <i>Análisis exergético etapa de extracción</i>	78
Tabla 23. <i>Análisis exergético etapa de clarificación</i>	79
Tabla 24. <i>Análisis exergético etapa evaporación</i>	80
Tabla 25. <i>Análisis exergético etapa cristalización</i>	81
Tabla 26. <i>Análisis exergético etapa fermentación</i>	82
Tabla 27. <i>Análisis exergético etapa de separación</i>	83
Tabla 28. <i>Análisis exergético caldera</i>	84
Tabla 29. <i>Irreversibilidades asociadas a la turbina.</i>	85
Tabla 30. <i>Parámetros tenidos en cuenta para la generación de la superestructura</i>	104
Tabla 31. <i>Condiciones de operación para las técnicas incluidas en la superestructura.</i>	105
Tabla 32. <i>Costos fijos y operacionales.</i>	105
Tabla 33. <i>Principales parámetros corrientes pretratamiento.</i>	112
Tabla 34. <i>Parámetros corrientes principales etapa neutralización.</i>	114
Tabla 35. <i>Condiciones para las corrientes principales de la etapa SSF.</i>	115
Tabla 36. <i>Parámetros corrientes principales separación</i>	117
Tabla 37. <i>Exergías químicas específicas de los principales compuestos.</i>	117
Tabla 38. <i>Análisis exergético para la etapa SSF.</i>	119
Tabla 39. <i>Análisis exergético etapa de separación.</i>	121
Tabla 40. <i>Composición de la microalga: Chlorella Vulgaris</i>	134
Tabla 41. <i>Precio de biomasa y productos de valor agregado</i>	134
Tabla 42. <i>Caracterización de la vinaza.</i>	136

Tabla 43. <i>Parametros para el cultivo open pond.</i>	137
Tabla 44. <i>Corrientes principales etapa digestión anaerobia.</i>	140
Tabla 45. <i>Corrientes principales en la etapa de cultivo.</i>	142
Tabla 46. <i>Análisis exergético para la etapa de digestión anaerobia</i>	146
Tabla 47. <i>Análisis exergético en las etapas de crecimiento y recuperación de biomasa.</i>	147
Tabla 48. <i>Análisis exergético para la etapa de disrupción celular.</i>	148
Tabla 49. <i>Análisis exergético transesterificación.</i>	149
Tabla 50. <i>Análisis exergético para la producción de Bioetanol.</i>	149
Tabla 51. <i>Comparativo principales indicadores operacionales 1G vs 1G+ 2G +3G.</i>	159
Tabla 52. <i>Corrientes frías y calientes integración térmica</i>	161
Tabla 53. <i>Resultados análisis pinch.</i>	164
Tabla 54. <i>Características de las corrientes utilizadas en la integración energética.</i>	168
Tabla 55. <i>Áreas de intercambiadores de calor después de integración energética.</i>	171
Tabla 56. <i>Etapas que involucran uso de agua en el proceso integrado 1G +2G+3G.</i>	173
Tabla 57. <i>Características de las fuentes para el caso de estudio.</i>	174
Tabla 58. <i>Unidades intercepto para la integración másica.</i>	175
Tabla 59. <i>Concentración mínima permitida para las unidades depósito.</i>	176
Tabla 60. <i>Costo inversión unidades intercepto.</i>	177
Tabla 61. <i>Análisis exergético del proceso integrado.</i>	183

Lista de apéndices

	Pág.
Apéndice A. Código síntesis ruta de procesamiento producción de bioetanol de segunda generación	209
Apéndice B. Modelo matemático	213
Apéndice C. Código síntesis de red de intercambiadores de calor.	218
Apéndice D. Cálculo costos de inversión unidades intercepto para el modelo de integración másica.	223
Apéndice E. Código integración másica	225

Agradecimientos

Agradezco especialmente a:

Mi director de tesis, el profesor Viatcheslav Kafarov por su apoyo y confianza para el desarrollo de mi trabajo y el fortaleciendo mi profesión. Así mismo, a mi codirectora: la profesora Liliana Hernández, por sus consejos, tiempo, paciencia y orientación para el desarrollo de mi tesis.

El apoyo financiero del Departamento Administrativo de Ciencia, Tecnología e Innovación (COLCIENCIAS) con la beca de Doctorados Nacionales de la convocatoria 528 y el proyecto titulado: “Modelamiento, integración y evaluación exergética de la producción conjunta de bioetanol de primera, segunda y tercera generación, a partir de caña de azúcar y biomasa de microalgas”.

Los miembros del Centro de Investigaciones para el Desarrollo Sostenible en Industria y Energía (CIDES) por permitir el espacio de formación para mi tesis y para los trabajos de pregrado en Ingeniería Química.

El profesor Mohamed El-Halwagi, por acogerme en su grupo de investigación, y permitirme realizar una pasantía en la Universidad de Texas A&M, Estados Unidos. Ha sido, una de las experiencias más enriquecedoras de mi vida.

Resumen

Título: Modelamiento, integración y evaluación exergética de la producción conjunta de bioetanol de primera, segunda y tercera generación, a partir de caña de azúcar y biomasa de microalgas.*

Autor: Viviana Quintero Dallos**

Palabras Claves: Integración de procesos, bioetanol, caña de azúcar, exergía

Descripción

Actualmente, la industria azucarera en Colombia representa un eslabon importante en la economía nacional debido a los avances en innovación y eficiencia dentro del sector alimentario y energético; en éste último siendo pionero en la producción de biocombustibles denominados de primera generación. En este contexto, los esfuerzos tecnológicos se enfocan hacia la diversificación de materia prima y el bagazo de caña resulta una opción prometedora. Sin embargo, los esquemas propuestos por varios investigadores implican un alto consumo de agua, así como altos costos de producción, lo que no hace que esta ruta de procesamiento sea competitiva con respecto al esquema de primera generación.

Por otro lado, las microalgas han sido identificadas como una materia prima prometedora en la producción de biocombustibles, lo que abre el camino a la definición de esquemas de producción de tercera generación (Naik, Goud, Rout y Dalai, 2010). Se ha considerado la producción de bioetanol, teniendo en cuenta que algunas especies como *C. vulgaris* son capaces de acumular grandes cantidades de carbohidratos (alrededor de 37-55% m / m en base seca).

En este trabajo actual se estableció una nueva topología que integra los procesos de producción de bioetanol de primera, segunda y tercera generación bajo un esquema de bio-refinería. El esquema integrado se definió considerando las etapas comunes de los procesos individuales (fermentación, destilación) y utilizando corrientes intermedias y residuales tales como bagazo de caña, vinaza y CO₂. En este esquema, se llevó a cabo una integración de energía y masa a través de la programación matemática.

* Trabajo de grado

** Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química. Director: Viatcheslav Kafarov, Doctor en Ciencias Técnicas. Codirectora: Liliana Hernández, Doctora en Ingeniería Química

Abstract

Title: Modeling, integration and exergy evaluation of the joint production of first, second and third generation bioethanol, from sugarcane and microalgae biomass.*

Author Viviana Quintero Dallos**

Keyword: Process Integration, bioethanol, sugar cane, exergy analysis

Description

Currently in Colombia, the sugar industry has been identified as a sucro-energy sector. This is due to advances in innovation and efficiency, added to its participation in the energy sector through the production of biofuels and energy supply to the interconnected network.

The sugarcane bagasse is a promising raw material for obtaining bioethanol. However, the schemes proposed by several researchers involve high water consumption, as well as high production costs, which does not make this processing route competitive with respect to the first-generation scheme.

On the other hand, microalgae have been identified as a promising raw material in the production of biofuels, which opens the way to the definition of third generation (3G) production schemes (Naik, Goud, Rout, & Dalai, 2010). The bioethanol production has been considered, taking into account that some species such as *C. vulgaris* are capable of accumulating large amounts of carbohydrates (around 37-55% m / m on a dry basis).

In this current work a new topology was established that integrates the first, second and third generation bioethanol production processes under bio-refinery scheme. The integrated scheme was defined considering common stages of the individual processes (fermentation, distillation) and using intermediate and residual streams such as cane bagasse, vinasse and CO₂. On this scheme an energy and mass integration were carried out through mathematical programming.

* Degree work

** Faculty of Physicochemical Engineering. School of Chemical Engineering. Director: Viatcheslav Kafarov, Doctor of Technical Sciences. Co-director: Liliana Hernández, PhD in Chemical Engineering

Introducción

Actualmente en Colombia, la industria azucarera ha sido identificada como un sector sucro-energético, gracias a los avances existentes en innovación y eficiencia, junto con su participación en el sector energético a través de la producción de biocombustibles y el suministro de energía a la red interconectada. Así, para el año 2015, alrededor de 24 millones de toneladas de caña se molieron logrando una producción cercana a los 2 millones de toneladas de azúcar y 456 millones de litros de etanol. Adicionalmente, se generaron aproximadamente 5 millones de toneladas de bagazo destinadas tanto a la industria del papel como a los sistemas de cogeneración aportando cerca de 1.380 GWh/año a la red (ASOCAÑA, 2016).

En este contexto, a nivel nacional, la elaboración del bioetanol se lleva a cabo en destilerías anexas a los ingenios, en donde se utilizan diferentes sustratos, para su producción, provenientes de las etapas de molienda, evaporación y cristalización, lográndose un rendimiento de 70 Litros de etanol/tonelada de caña de azúcar procesada (Sánchez y Cardona 2005). La comercialización del biocombustible se direcciona al sector transporte, para la conformación de una mezcla de 8 % etanol-gasolina, y, de acuerdo reportes de la Federación Nacional de Combustibles, (2017), en Colombia su utilización reduce las emisiones de gases efecto invernadero en un 74 % con respecto al uso de gasolina, lo que ayuda a mantener las reservas de fuentes energéticas no renovables.

De otra parte, es bien sabido que existe un gran interés por diversificar las estrategias de producción del bioetanol, lo que se ve reflejado en que a nivel mundial los esfuerzos, tecnológicos se han orientado hacia el aprovechamiento de fuentes alternativas para su obtención como la biomasa lignocelulósica y de microalgas, con el propósito de diversificar la canasta energética bajo

el concepto de biorefinería, permitiendo así, bajo un único esquema de producción, la obtención tanto de biocombustibles como de productos de alto valor agregado.

En este sentido, lo que se considera como producción de bioetanol de segunda generación (2G), donde se utilizan como materia prima residuos agrícolas de distinta composición, cuenta con un potencial de uso de aproximadamente 73,9 Tg, de los cuales se pueden obtener aproximadamente 491 GL de bioetanol (Tavva et al., 2016), una cifra muy superior a la reportada en el año 2015 para el bioetanol de primera generación (25.682 millones de galones) (Renewable Fuels Association, 2017). En países tropicales, como Colombia, el bagazo de caña constituye una materia prima promisoría para la obtención de bioetanol. Sin embargo, los esquemas propuestos involucran altos de consumos de agua, así como altos costos de producción, lo que no hace competitiva esta ruta de procesamiento con respecto al esquema de primera generación.

De otra parte, se han identificado a las microalgas como una materia prima promisoría en la obtención de biocombustibles, lo que abre paso a la definición de esquemas de producción de tercera generación (3G) (Naik, Goud, Rout, & Dalai, 2010). La investigación relacionada con su uso ha estado enfocada principalmente hacia la producción de biodiesel, con base en el alto contenido de lípidos presentes en estos microorganismos (mayor a 60 % m/m en biomasa seca) (Chen et al., 2011, Chisti, 2007 y Ho et al., 2010). Sin embargo, en la actualidad también se ha considerado la obtención de bioetanol, teniendo en cuenta que algunas especies como la *C. Vulgaris* son capaces de acumular grandes cantidades de carbohidratos (alrededor de 37-55 % m/m en base seca).

Vale la pena aclarar que a escala industrial la producción de biocombustibles a partir de biomasa de microalga no es considerada viable debido a los altos costos de producción y consumo de recursos naturales como el agua. En este sentido, y teniendo en cuenta la diversidad de metabolitos

presentes en estos microorganismos, lo que ha ocurrido es la formulación de diversos esquemas tipo biorefinería.

El documento que se presenta a continuación se dividió en siete capítulos donde el capítulo uno aborda la situación actual de la industria de bioetanol considerando los esquemas de primera, segunda y tercera generación y centrado principalmente en el panorama nacional. En los capítulos dos y tres, se encuentran detalladas la hipótesis y los objetivos, respectivamente. En el capítulo cuatro se presenta un análisis exergético para el esquema de procesamiento de bioetanol de primera generación aplicado a un caso de estudio en el contexto nacional, teniendo en cuenta la producción de azúcar crudo y su correspondiente sistema de cogeneración.

En el capítulo cinco se desarrolló, en primer lugar, una síntesis de procesos por programación matemática para la construcción de una la ruta de procesamiento a partir de bagazo de caña, seguida de un análisis exergético aplicado a la misma. En el capítulo seis se presenta un diagrama conceptual de un proceso construido a partir de la utilización de vinazas como medio de cultivo de la microalga con posterior obtención de biocombustibles líquidos (biodiesel y bioetanol) a partir de ella, pero considerando la extracción de pigmentos y proteínas como productos de alto valor agregado. En el capítulo siete, se presenta un esquema de procesamiento integrado para la producción de bioetanol de primera (1G), segunda (2G) y tercera (3G), teniendo en cuenta las unidades de proceso en común, los flujos intermedios que permitieron aumentar el rendimiento y la obtención de nuevos productos. Sobre dicho esquema se realizó una integración energética y másica, esta última con el propósito de reducir el uso de agua fresca.

Finalmente, se realizó un análisis exergético a la ruta integrada y sus resultados se compararon con aquellos obtenidos para los esquemas individuales de producción de bioetanol en cada generación.

1. Generalidades

A nivel mundial, se evidencia un gran interés por la implementación del bioetanol como alternativa para la diversificación energética, soportado en su bajo impacto ambiental, alto índice de octano, su número de cetano bajo y alto calor de vaporización (Mohd Azhar et al., 2017). La producción de éste biocombustible, mediante rutas biológicas se ha clasificado en tres generaciones de acuerdo a la materia prima utilizada.

1.1 Bioetanol denominado de primera generación (1G)

El bioetanol de primera generación (1G) utiliza compuestos azucarados y amiláceos (Moncada, El-Halwagi, & Cardona, 2013), destacándose la caña de azúcar con rendimientos de 70 L/t y el maíz con rendimientos 403,1 litros/tonelada. A su vez, el valor estimado para la relación salida/entrada de energía en el caso de la producción de etanol a partir de caña de azúcar es de 8 y de maíz es de 1,9 aproximadamente (Sánchez & Cardona, 2005).

A escala industrial la producción de bioetanol de primera generación (1G) evidencia una constante dinámica, con tendencia ascendente, logrando un promedio anual de crecimiento del 9% y del 96 % durante todo el periodo comprendido entre 2007 y 2015, tal como se evidencia en la Figura 1.

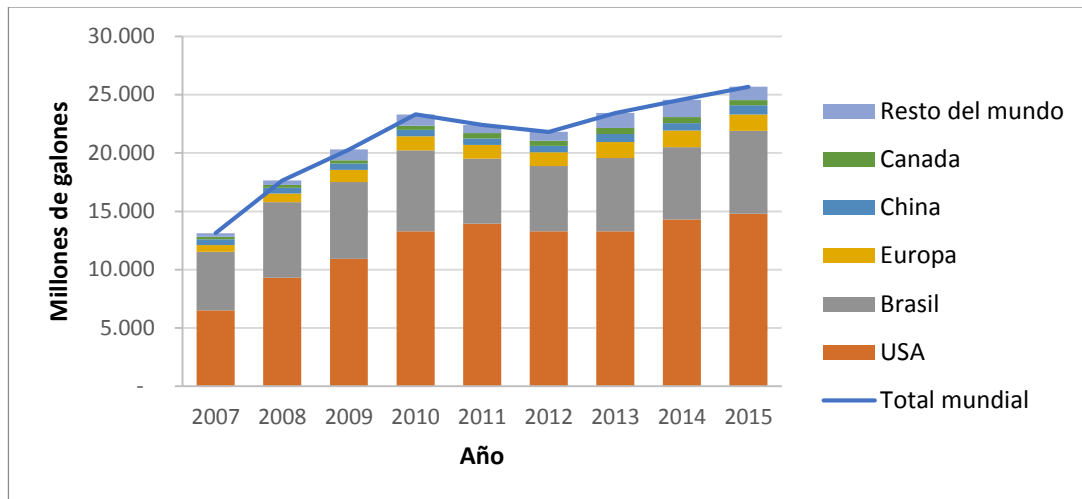


Figura 1. Producción Mundial Bioetanol. Adaptado de: US Department of Energy. (2015). Alternative Fuels Data Center. Disponible en: <http://www.afdc.energy.gov/data/search?q=ethanol>

En la actualidad, más de 60 países respaldan la producción de éste biocombustible incluyendo acciones políticas y marcos normativos que promueven su expansión comercial. De acuerdo con la Figura 1, Estados Unidos y Brasil se han consolidado como los mayores productores de bioetanol alcanzando una participación en el mercado para el año 2015 del 58 % y 28 % respectivamente. El 14 % restante se reparte entre Canadá, China y la Unión Europea (principalmente Francia y Alemania) (Luque, Lin, Wilson, & Clark, 2016).

En Estados Unidos, se emplea maíz como materia prima para la producción de bioetanol e incluye dentro de sus configuraciones de proceso otros productos de valor agregado que contribuyen a la rentabilidad de la industria. El rendimiento, de éste cultivo para la producción de bioetanol se contabiliza en 3.700 litros/ ha, aproximadamente, y la relación entre energía producida y consumida está calculada entre 1,9 y 2,3 (Luque et al., 2016).

En ese país existen alrededor de 195 plantas, con una capacidad instalada de 55.900 MM de litros, de la cuales el 73 % utiliza una molienda húmeda, permitiendo, además, la obtención de

productos como gluten y harina, y el 13 % utiliza molienda seca elaborando productos como fibras y proteínas. Con estas configuraciones en el año 2015, se alcanzó una producción de 14.806 millones de galones de bioetanol, destinados principalmente al sector transporte en donde se utiliza como aditivo de la gasolina en proporción E10 (Luque et al., 2016).

Por otro lado, los países denominados tropicales utilizan caña de azúcar para la producción de bioetanol, la cual presenta una productividad de biomasa entre 80 y 120 t/ha-año, en donde Brasil es el principal productor de bioetanol a partir de esta materia prima con un rendimiento estimado en 8.000 L/ha. La eficiencia energética en términos de energía producida por el biocombustible en relación a la energía requerida para obtenerlo, se ha calculado entre 7 y 8,3; lo cual, sumado a su rendimiento, hacen de la caña de azúcar la materia prima más favorable para la producción de bioetanol (Cortez, 2010).

En Brasil, existen alrededor de 360 plantas, entre destilerías autónomas y anexas a los ingenios azucareros. En el año 2015, se utilizaron cerca de 322,2 millones de toneladas métricas de azúcar para producir cerca de 6.190 millones de galones de bioetanol, ocupando cerca del 77 % de la capacidad instalada. La tecnología empleada para la fermentación es la denominada Melle Boinot, la cual utiliza una configuración por lotes, caracterizada por sus altos rendimientos (90-95 % con respecto al teórico), logrando concentraciones de etanol entre 7 y 11 %. Adicionalmente, esta requiere bajos costos de inversión. Sin embargo, presenta bajos niveles de productividad (1-7 g/L.h), así como largos periodos de inactividad asociados a operaciones como llenado, descarga, limpieza, etc.

En ese país la mezcla obligatoria para los vehículos que funcionan con gasolina es de 27,5 %; aunque existen automóviles que funcionan 100 % con alcohol anhidro y en la actualidad más del 80 % de los vehículos que se venden son de tecnología flexible (Flex Fuel), es decir, su diseño

permite su funcionamiento ya sea con gasolina o bioetanol. En promedio, el etanol representa más del 60 % del consumo de combustible vehicular en Brasil (Luque et al., 2016).

Sin embargo, la sustentabilidad en la producción de bioetanol 1G se ha visto fuertemente cuestionada por la gran demanda de cultivos que éstos requieren para su obtención (Mueller, Anderson, & Wallington, 2011), adicionalmente, compiten con la industria alimenticia por la utilización de la misma materia prima y la necesidad de tierras arables para el desarrollo de los cultivos (Naik et al., 2010). De acuerdo a lo expuesto, los esfuerzos tecnológicos se orientan a la utilización de otras materias primas para la producción de este combustible, lo que conduce a las tecnologías que permiten la producción de bioetanol de segunda (2G) y tercera (3G) generación.

1.2 Bioetanol denominado de Segunda Generación (2G)

El bioetanol denominado de segunda generación es aquel que se obtiene a partir de biomasa lignocelulósica, la cual está presente en residuos agrícolas como paja, rastrojo, pasto varilla, leña o pulpa de papel, bagazo de caña (Zabed, Sahu, Suely, Boyce, & Faruq, 2017).

Teniendo en cuenta la diversidad de materias primas que se pueden utilizar para la obtención de éste biocombustible, diversas configuraciones de proceso han sido propuestas; sin embargo, dado el alto consumo de agua y energía, junto con un alto costo de inversión asociado con equipos e insumos, estos aspectos se convierten en limitaciones para su implementación a escala industrial. De acuerdo con lo expuesto, se han planteado diversas estrategias para contrarrestar estos impedimentos, siendo una de ellas la integración reacción-reacción, que permiten aumentar el rendimiento y minimizar el costo de equipos. La Tabla 1 muestra las plantas de producción de bioetanol de segunda generación a nivel comercial

Tabla 1

Plantas de Bioetanol Comercial de segunda generación

Empresa	Materia Prima	Proceso fraccionador	Escala	Producto Principal
Beta Renewable (Italia)	Residuos agrícolas	Explosión de vapor	Comercial	Bioetanol
(Hugoton, Kansas, USA)	Residuos agrícolas	Explosión de vapor	Comercial	Etanol y Biogas
POET – DSM (Emmetsburg, USA)	Residuos agrícolas	Hidrolisis enzimática	Comercial	Bioetanol
Iogen Corporation (Brasil)	Residuos agrícolas y materiales leñosos.	Hidrólisis ácida e hidrólisis enzimática	Comercial	Bioetanol

Fuente: Mussatto, S. I., & Dragone, G. M. (2016). Biomass Pretreatment, Biorefineries, and Potential Products for a Bioeconomy Development. In *Biomass Fractionation Technologies for a Lignocellulosic Feedstock Based Biorefinery*. Elsevier, pp. 1–22. Disponible en: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-802323-5.00001-3>

Según se observa en la Tabla 1 y de acuerdo con Mussatto & Dragone, (2016) en Europa existe una planta a nivel comercial para la producción de bioetanol de segunda generación por ruta bioquímica, la cual fue puesta en marcha por la empresa Beta Renewables en el año 2013, con una capacidad instalada de 200.000 toneladas/año utilizando como materia prima los residuos agrícolas provenientes de los cultivos de arroz y trigo, donde estos son pre tratados por explosión con vapor, logrando una producción de bioetanol de 40.000 toneladas/año (European Biofuels

Technology Platform, 2016). A su vez, la lignina obtenida en el proceso es utilizada para la generación de vapor.

De igual forma, en Estados Unidos, las dos plantas a nivel comercial que se presentan en la Tabla 1 utilizan residuos agrícolas provenientes de cultivos de maíz y trigo; obteniendo bioetanol como principal producto junto con coproductos como el biogás, proveniente de la digestión anaeróbica de los azúcares C_5 , energía y productos químicos a partir de la lignina (Mussatto & Dragone, 2016).

En el año 2015, la empresa brasilera Raízen, inauguró una planta comercial para la producción de bioetanol de segunda generación en alianza con Iogen Corporation. Ésta planta cuenta con una capacidad 40 millones de litros de etanol por año, donde su esquema de procesamiento se compone de un pretratamiento ácido, hidrólisis enzimática, fermentación de azúcares C_6 y separación. Para minimizar el uso de agua y energía se aplica una estrategia de integración que incluye el mínimo consumo de servicios industriales, el reciclaje de corrientes y el aprovechamiento de coproductos (Raízen, 2014).

1.3 Bioetanol denominado de Tercera Generación (3G)

Las microalgas han sido identificadas como una materia prima promisorio en la obtención de biocombustibles denominados de tercera generación (3G) (Naik et al., 2010). Su investigación ha estado enfocada hacia la producción de biodiesel soportada en el alto contenido de lípidos presentes en las especies (mayor a 60 % m/m en biomasa seca) (Chen et al., 2011, Chisti, 2007 y Ho et al., 2010). Sin embargo, en la actualidad también se ha considerado la obtención de bioetanol

teniendo en cuenta que algunas especies como la *C. Vulgaris* tienen la capacidad de acumular grandes cantidades de carbohidratos (alrededor de 37-55 % m/m en base seca).

A escala industrial la producción de biocombustibles a partir de biomasa de microalga no es considerada viable debido a los altos costos de producción y consumo de recursos naturales como el agua. En este sentido, y teniendo en cuenta la diversidad de metabolitos presentes en la microalga, se han planteado diversos esquemas tipo biorefinería como se presenta en la Figura 2, en donde además de biocombustible se obtienen productos de alto valor agregado.

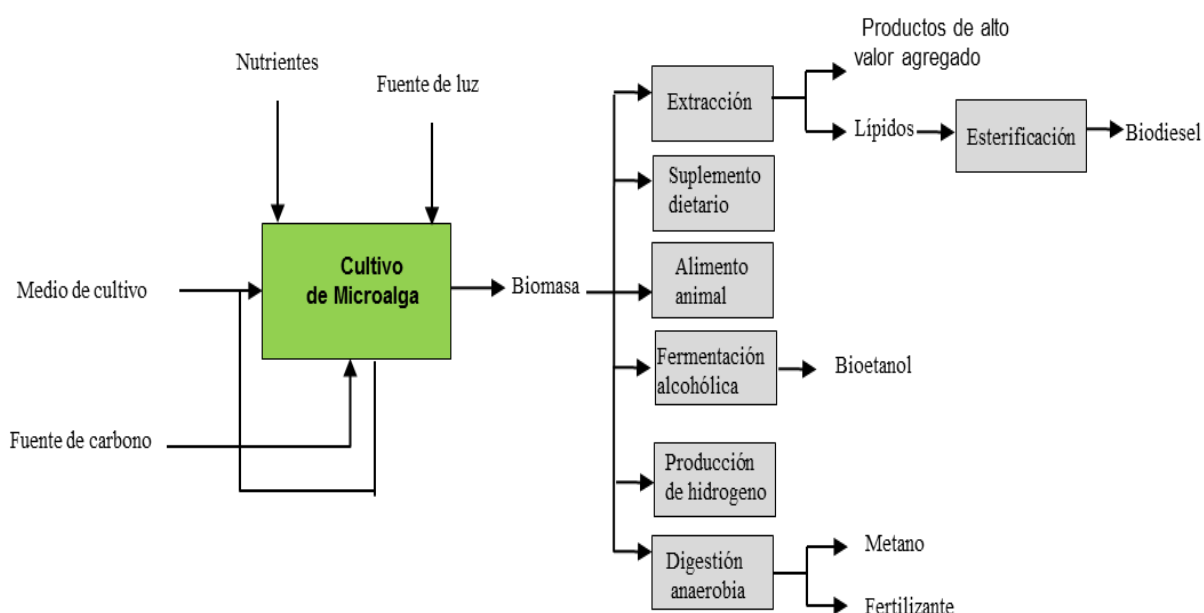


Figura 2. Alternativas de aprovechamiento para la biomasa de microalga.

Tal como se muestra en la Figura 2, se han encontrado productos de aplicación en la nutrición humana, acuicultura, cosméticos y biofertilizantes, destacándose entre ellos el β -caroteno y la astaxantina. Para este mercado a nivel mundial se cuantifica una producción de este tipo de biomasa en 5 kt/año y su precio varía entre 10 y 300 €/año. Por otro lado, el aprovechamiento de

la biomasa de microalgas como fuente de energía, se ha direccionado hacia la producción de biocombustibles que puede combinarse con la mitigación de CO₂, tratamiento de aguas residuales y la obtención de productos químicos de alto valor agregado bajo el concepto de biorefinería. Los biocombustibles obtenidos a partir de la biomasa de microalgas pueden ser líquidos como el bioetanol (obtenido a partir de carbohidratos) y el biodiesel (obtenido a partir de lípidos), gaseosos como el biogás, el biohidrógeno, el syngas (obtenidos a partir de cualquier componente orgánico) y sólidos (para su uso en la producción de electricidad a partir de su combustión) (Acién, Fernández, & Molina-Grima, 2013).

Actualmente, las investigaciones sobre los esquemas de producción de bioetanol incluyen el concepto de sustentabilidad lo que hace necesaria la implementación de metodologías que permitan plantear estrategias para reducir el impacto ambiental y aumentar la rentabilidad económica. Dentro de ellas se encuentran la integración energética, de masa, el rediseño y la intensificación de procesos. De forma complementaria, el análisis exergético se usa para propósitos similares teniendo en cuenta que es una técnica basada en la segunda ley de la termodinámica que permite evaluar la eficiencia del proceso localizando pérdidas termodinámicas e identificando sus causas y su impacto ambiental (Reynaldo Palacios-Bereche et al., 2013). A continuación, se presenta el fundamento teórico de ésta metodología.

1.4 Exergía

La exergía se puede definir como la cantidad de trabajo útil extraíble de un sistema S , cuando se lleva a equilibrio con su entorno de referencia E , a través de una serie de procesos reversibles, y

al igual que la energía, puede ser transportada a través de los límites del sistema (Ojeda, Sánchez, & Kafarov, 2011), tal como se muestra en la Figura 3.

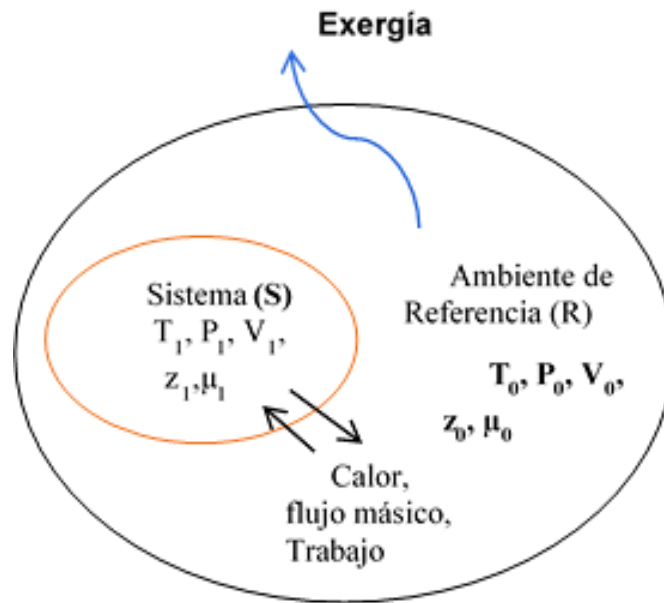


Figura 3. Definición de exergía. Adaptado de Rocco, M. V., Colombo, E., & Sciubba, E. (2014). Advances in exergy analysis: A novel assessment of the Extended Exergy Accounting method. *Applied Energy*, 113, pp. 1405–1420. Disponible en: <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2013.08.080>

El ambiente de referencia, se puede definir como una porción de entorno que experimenta procesos internamente reversibles, en los cuales sus estados permanecen inalterados (por ejemplo, temperatura T_0 , presión P_0 y potenciales químicos μ_{i0} , para cada uno de los componentes i permanecen constantes). Existen diversos ambientes de referencia, sin embargo, el comúnmente utilizado es el ambiente natural.

La interacción de exergía entre un sistema **S** y su ambiente de referencia **R**, se puede llevar a cabo por medio de flujo, calor y/o trabajo (Ofori-Boateng & Lee, 2013).

1.4.1 Exergía de Flujo. La exergía de flujo se compone por la exergía física y química. La *exergía física*, se define como el máximo trabajo que se obtiene al pasar una sustancia de su estado inicial (T_i , P_i) al equilibrio con su ambiente de referencia (T_0 , P_0), a través de procesos físicos (Dincer & Rosen, 2007b), y se calcula de acuerdo a la Ec.0-1.

$$Ex_{Física} = m \sum_i (f m_i ((h - h_0) - T_0 (s - s_0))) \quad Ec.0-1$$

Donde

m : Flujo másico de la corriente (kg/h).

$f m_i$: Fracción másica del componente i en la corriente.

T_0 : Temperatura del estado de referencia (K).

h : Entalpía del componente i (kJ/h).

h_0 : Entalpía del componente i a las condiciones de referencia (kJ/h).

s : Entropía del componente i (kJ/h*K).

s_0 : Entropía del componente i a las condiciones de referencia (kJ/h*K).

Por otro lado, la *exergía química* se define como el potencial que tiene una sustancia para generar trabajo, al ser llevada desde un estado de referencia a un equilibrio termodinámico, mediante reacciones químicas. El valor de la exergía química estándar de un compuesto generalmente se encuentra en la literatura. Sin embargo, cuando este dato no está disponible, se puede obtener por medio de expresiones matemáticas como la presentada en la Ec.0-2.

$$Ex_{química} = \Delta G_{fo} + \sum_i N_i Ex_i \quad \text{Ec.0-2}$$

Donde ΔG_{fo} es la energía libre de Gibbs para la sustancia; Ex_i, N_i , representa la exergía química y la fracción molar de los elementos puros de las sustancias. Una vez conocida la exergía química de todas las sustancias presentes en el proceso, la exergía química de flujo puede ser evaluada mediante la expresión que se enuncia en la Ec.0-3.

$$Ex_{ch} = n \sum_i (x_i \varepsilon_i^{ch} + RT_0 x_i \ln(x_i)) \quad \text{Ec.0-3}$$

Donde n es el flujo molar de la corriente, x_i es la fracción molar de cada uno de los componentes, ε_i^{ch} es la exergía química específica del componente puro i , $RT_0 x_i \ln(x_i)$ representa la exergía destruida debido a la mezcla de los diferentes componentes de la corriente (que puede ser llamada exergía mezcla) (Tan, Lee, & Mohamed, 2010).

1.4.2 Exergía de flujo de calor. La exergía contenida en un flujo de calor a una temperatura T se puede definir por la Ec.0-4

$$Ex_{calor} = \left(1 - \frac{T_0}{T}\right) * Q \quad \text{Ec.0-4}$$

Donde T_0 es la temperatura del ambiente de referencia, T es la temperatura de la sustancia y Q es el calor transferido. De acuerdo con la Ec.0-4, se puede decir que, para un mismo flujo de calor, si $T > T_0$, el flujo de exergía será más pequeño que el calor transferido, pero si $T < T_0$ el flujo de

exergía es opuesto al flujo de calor, y por lo tanto todo el calor que fluya de entrada a una temperatura inferior a la temperatura ambiente es equivalente a una salida de exergía.

1.4.3 Exergía de trabajo eléctrico. Este tipo de exergía es atribuible o está relacionada con la cantidad de trabajo útil que puede tomarse de una corriente eléctrica suministrada a equipos como motores y/o otros equipos accionadores que transmitan energía a las sustancias, normalmente es calculada de acuerdo con la Ec.0-5.

$$Ex_{trabajo} = W \quad \text{Ec.0-5}$$

Es importante resaltar que, el valor de la exergía será nulo cuando el sistema se encuentra en equilibrio con el ambiente de referencia. Por otro lado, la exergía se conserva sólo cuando los procesos que ocurren entre un sistema y sus alrededores son reversibles; cuando existen irreversibilidades la exergía es destruida y se puede cuantificar como destrucción exergética, lo que representa en un proceso, una pérdida en la calidad de la energía (Çengel & Boles, 2015).

1.4.4 Irreversibilidades. Estas irreversibilidades se encuentran asociadas con la generación de entropía durante el cambio de estado del sistema. Su relación se puede modelar mediante el teorema de Gouy-Stodola, de acuerdo a la Ec.0-6.

$$I = T_0 S_{gen} \quad \text{Ec.0-6}$$

Esta relación establece que la irreversibilidad es directamente proporcional a la generación de entropía. Una vez establecidos los mecanismos de transferencia de exergía, es necesario incluir el balance exergético ya que permite visualizar la calidad de la energía intercambiada y la capacidad de los sistemas para realizar trabajo útil (Bakshi, Gutowski, & Sekulic, 2011).

1.4.5 Balance Exergético para un volumen de Control. Para un volumen de control S, se puede expresar el balance de exergía de acuerdo a lo mostrado en la Ec.0-7 (Sekulic, 2011):

$$\frac{\partial E_{VC}}{\partial t} = \sum_{i=1}^n (1 - \frac{T_0}{T_i}) Q - W + \sum_{j=1}^{j=m} m_j^{in} e_j - \sum_{k=1}^{k=l} m_k^{out} e_k - T_0 S_{gen} \quad \text{Ec.0-7}$$

1.4.6 Eficiencia Exergética. Otra herramienta fundamental en el análisis exergético es el cálculo de la eficiencia debido a que a través de una relación adimensional se puede comparar la calidad de la energía entrante y saliente. En la Ec.0-8, se presenta una expresión de eficiencia exergética utilizada usualmente en los análisis.

$$\eta_{ex} = \frac{W_{net(salida)}}{ex_{en}} = 1 - \frac{ex_{dest}}{ex_{en}} \quad \text{Ec.0-8}$$

Donde, ex_{en} es la entrada de exergía específica, y ex_{dest} es la exergía específica destruida en todo el proceso. En esta relación es importante resaltar que la exergía de entrada no es necesariamente la suma de todas las exergías que entran al sistema, porque se hace referencia es al recurso utilizado para producir el producto deseado (Dincer & Rosen, 2015).

1.4.7 Análisis Exergético. Actualmente el análisis exergético es considerado como una herramienta potencial en la toma de decisiones, para la selección y mejora de procesos productivos debido a que permite cuantificar las imperfecciones termodinámicas como destrucciones de exergía, las cuales representan pérdidas en la calidad de la energía.

Diversos trabajos de investigación se han orientado a la aplicación del análisis exergético en los sistemas de producción de azúcar y bioetanol desde diferentes perspectivas. Ejemplos de ello se encuentran en los trabajos de Yen et al (2009) quienes evalúan la renovabilidad de un diagrama de procesamiento de bioetanol a partir de maíz, desde el punto de vista de los insumos, usando como criterio de evaluación el índice de consumo acumulado de exergía en cada etapa del proceso, encontrando que el proceso no es renovable debido al alto consumo de insumos provenientes de fuentes no renovables.

En otro caso, Ensinas et al (2009) evalúan las irreversibilidades presentes en un proceso de producción dual azúcar-etanol en Brasil para cada etapa del proceso identificando como aquellas de mayor irreversibilidad la extracción de jugo y la fermentación. Con base en esto, proponen como mejora la integración térmica indicando una reducción del 10% de irreversibilidades al aplicarse estos cambios. De forma específica, Aghbashlo et al (2016), realizan un análisis exergético para la etapa de fermentación de etanol tomando como casos de estudio condiciones aeróbicas y anaeróbicas donde a partir de los resultados obtenidos proponen diferentes estrategias para el aumento del rendimiento en dicha etapa.

De otra parte, una de las herramientas más eficaces que permite generar sistemáticamente estrategias sustentables para el diseño y operación de instalaciones industriales y ha sido desarrollada durante casi 50 años, es la integración de procesos. Esto con el fin de conservar la energía, reducir impactos ambientales y aumentar productividad, tanto con el menor uso de

recursos como con el aprovechamiento de subproductos, generando un aumento de ingresos económicos utilizando la misma capacidad instalada (Foo, El-Halwagi, & Tan, 2017).

1.5 Integración de procesos.

En principio, la integración de procesos puede realizarse de tres maneras: la heurística, basada en la experiencia ingenieril y el conocimiento previo del proceso; la termodinámica, que involucra la aplicación de metodologías Pinch, para la integración de calor a través de redes de intercambiadores de calor y que se puede extender a la integración másica de redes de agua; y finalmente, la algorítmica, que resulta de la aplicación de metodologías de optimización de procesos, a través de programación matemática (Klemeš & Kravanja, 2013).

La integración energética, es una metodología que examina el potencial para mejorar y optimizar el intercambio de calor entre corrientes de proceso calientes y frías, con el fin de reducir la cantidad de calentamiento externo y enfriamiento, lo que reduce costos y emisiones. Esto se realiza a través de un procedimiento sistemático que proporciona el diseño final de ahorro de energía del sistema a través de la optimización de redes de intercambio de calor o HEN (por sus siglas en inglés, Heat exchanger networks) (Klemeš, Varbanov, & Kravanja, 2013).

De manera similar, la integración másica se define como una metodología sistemática que provee un entendimiento fundamental del flujo global de masa dentro de un proceso y lo emplea en la identificación de objetivos y direccionamiento de especies a través del proceso. Esto se logra por medio de la optimización de síntesis de redes de agua de proceso (WN, por sus siglas en inglés), ya sea minimizando la cantidad de agua de descargue o el uso de agua limpia (El-Halwagi, 2012c).

De acuerdo a lo expuesto anteriormente, tanto la integración energética como la másica pueden ser escritas en forma matemática y se pueden plantear como un problema de optimización, que busca la reducción de consumos de servicios industriales (en el caso de integración energética) o consumos de agua fresca (para la integración másica), junto con los costos asociados a ellos.

Según Yang, Martín y Grossmann (L. Yang, Martín, & Grossmann, 2015), el procedimiento usual para el diseño de procesos usa un enfoque secuencial, en el cual el proceso primero se optimiza sin la integración energética y de agua. Luego se sintetiza la red intercambiadores de calor, seguido de la síntesis de la red de agua. Aunque los mismos autores también proponen una estrategia donde es posible llevar a cabo una integración simultánea de HEN, WN.

1.5.1 Optimización. Cuando un proceso industrial necesita minimizar altos consumos de materias primas o energía, mitigar pérdidas de productos valiosos en las corrientes de desecho o maximizar ganancias, se habla de que el proceso requiere *optimizarse*. Es decir, se requiere el uso de métodos específicos para determinar la mejor relación entre costo/efectividad – eficiencia de un problema o diseño del proceso. Esta técnica es una de las mejores herramientas cuantitativas en la toma de decisiones industriales (Edgar, Himmelblau, & Lasdon, 2001).

La formulación de un problema de optimización comprende tres aspectos: a) La función objetivo, b) las restricciones del modelo y c) el algoritmo de optimización. El primero hace referencia a la expresión matemática que busca, bien sea maximizar algún tipo de beneficio o salida del sistema, o de minimizar algún tipo de costos o entradas al proceso en función de variables de decisión. Las restricciones del modelo son aquellas ecuaciones que restringen el rango de búsqueda dentro de los límites físicos que se desean representar, como los balances de masa y energía, las ecuaciones de diseño y las especificaciones de algunas variables (Jiménez, 2003).

Finalmente, el algoritmo de optimización involucra la estrategia matemática y numérica de solución al problema planteado.

1.5.2 Programación matemática. La programación matemática hace referencia a la formulación, solución, y análisis de los problemas de optimización, donde se busca minimizar ó maximizar una función objetivo que depende de unas variables de optimización (El-Halwagi, 2012a) bien sean continuas o discretas.

Para la resolución de problemas que incluyen el uso de variables continuas se hace uso de la programación lineal y la programación no lineal (LP y NLP, por sus siglas en ingles respectivamente) de acuerdo con la naturaleza de las ecuaciones involucradas. A su vez, la NLP puede clasificarse en programación cuadrática y semi-infinita, donde en ésta última se incluyen problemas tipo convexo y no convexo.

En el caso de problemas que hacen uso tanto de variables discretas como continuas se distinguen dos tipos programación: la mixta entera lineal y la mixta entera no lineal (MILP y MINLP, por sus siglas en inglés) (Alotaibi, 2005). Las aplicaciones de la programación matemática a la síntesis de procesos de ingeniería, comprende modelos LP, MILP, NLP o MINLP que se pueden aplicar al diseño tanto de redes de intercambio de calor como de masa (reciclos) (Biegler & Grossmann, 2004).

Así, la síntesis de redes de intercambiadores de calor, desde el punto de vista de programación matemática, involucra un modelo de optimización de la red de intercambio que se plantea minimizando el costo total anual incluyendo inversión y operación. Para ello, el problema se puede dividir en tres subproblemas: mínimo costo de utilidades, mínimo número de uniones, mínimo costo de la red (El-Halwagi, 2012b).

Con respecto al modelo matemático del proceso integrado de la red de agua, este se formula para determinar las interconexiones, flujos y concentración de contaminantes de cada corriente en la red de agua, minimizar el consumo de agua fresca y la generación de agua de desecho (Ahmetovic & Grossmann, 2011).

En relación con la síntesis de procesos, el problema de programación matemática se basa en la optimización de una superestructura, donde se establecen unidades fuente que son aquellas unidades de proceso que contienen las especies objetivo, por ejemplo, el agua disponible para reciclo, una fuente del agua fresca que aún no ha pasado por algún proceso, unidades depósito que son el destino de las corrientes de fuente, en otras palabras pueden aceptar corrientes de reciclo y una unidad de desecho donde se disponen las corrientes de proceso que no pueden ser recirculadas (El-Halwagi, 2012c). La Figura 4 muestra una representación de la distribución de las unidades fuente, depósito, fresca y de desecho.

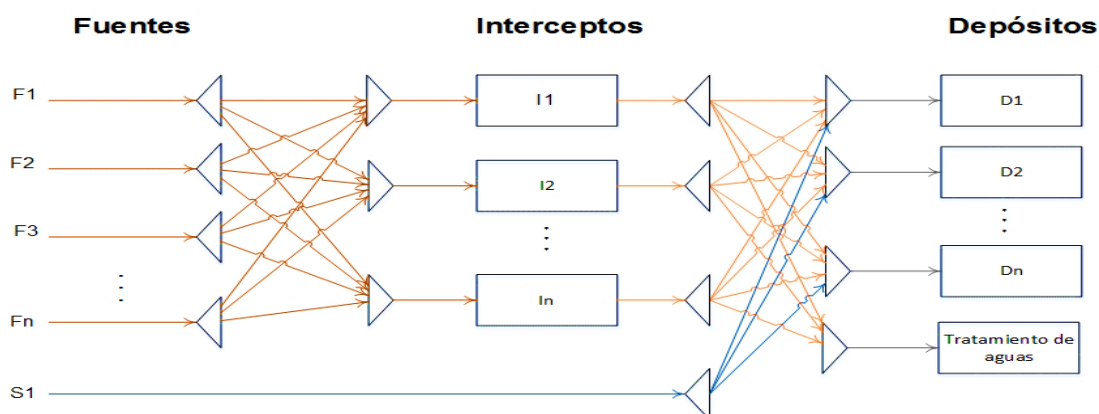


Figura 4. Representación de la asignación fuente - intercepto - depósito. Adaptación: Ahmetovic, E., & Grossmann, I. E. (2011). Global Superstructure Optimization for the Design of Integrated Process Water Networks. *American Institute of Chemical Engineers*, 52, pp. 434–457. Disponible en: <https://doi.org/10.1002/aic.12276>

En este sentido, técnicas de integración de procesos y optimización multi-objetivo han comenzado a aplicarse en la última década para la producción de biocombustibles (Pina et al., 2015). Por ejemplo, Morandin et al., (2011) aplicaron técnicas de optimización para evaluar las posibles formas de mejorar la integración energética en una planta de primera generación en fases, inicialmente aplicada al proceso base y luego incluyendo un sistema CHP (producción combinada de calor y electricidad) alimentado con el subproducto principal del proceso. Ensina et al. (2013) aplicaron una técnica de optimización multi-objetivo utilizando algoritmos evolutivos, con el fin de proporcionar un conjunto de soluciones para una destilería de primera y segunda generación que utilizan los azúcares y el bagazo como materia prima, respectivamente. Bechara et al. (2014) aplicaron técnicas de optimización para una planta de etanol a partir de bagazo, con el objetivo de minimizar el consumo de la utilidad del proceso para una tasa de producción de etanol fijo.

De otra parte, Ahmetović, Martín & Grossman (2011) minimizaron el consumo de agua para el bioetanol a base de maíz, a través de la minimización del consumo de energía del proceso, logrando una reducción de un 62,5 % de galón de agua/galón de bioetanol. Adicionalmente, con la técnica aplicada para la producción de bioetanol a partir de pasto varilla (segunda generación) se reportó obtener una reducción entre 75 % - 69,39 % gal agua/gal bioetanol. Esta disminución se obtuvo utilizando un método de tres etapas: primero, el consumo de energía se optimiza en los procesos de producción, reduciendo las necesidades de refrigeración de los procesos y, por lo tanto, las pérdidas de agua por evaporación. Segundo, consideraron sustituir parcialmente el uso de agua como agente de enfriamiento. Por último, las redes de agua óptimas para cada uno de los procesos de producción de etanol se diseñan para determinar el consumo de agua, reutilización y reciclaje y el tratamiento necesario, usando un enfoque de optimización de una superestructura (Martín, Ahmetovic, & Grossmann, 2011).

Por su parte, Oliveira, Cruz & Costa (2016) evaluaron seis escenarios aplicando integración energética en la producción de bioetanol de segunda generación en biorrefinerías de caña de azúcar y demostraron una reducción en el consumo de energía de más de 50 % cuando se compara con los casos correspondientes, sin ningún tipo de integración energética. Llegando a la conclusión que, además, de la ventaja económica, debido a la disminución en los costos de las utilidades frías y calientes, los procesos energéticos integrados permiten aumentar la cantidad de bagazo que pueden ser desviados para la producción de etanol de segunda generación (C. M. Oliveira, Cruz, & Costa, 2016).

Finalmente, vale la pena destacar que en el grupo de investigación CIDES se han adelantado trabajos en relación con la evaluación de la producción conjunta de bioetanol de primera y segunda generación usando metodologías de análisis exergético e integración de procesos con la ayuda de Aspen Plus® (Pereira, 2013) y el desarrollo de un modelo MILP para la síntesis de una ruta de procesamiento de bioetanol a partir de bagazo de caña (V. Quintero, Pineda, Valderrama, Hernandez, & Kafarov, 2016).

2. Hipótesis

De acuerdo a lo expuesto anteriormente, se ha planteado para el desarrollo de éste trabajo de investigación la siguiente hipótesis:

Es posible definir una topología de producción conjunta de bioetanol de primera, segunda y tercera generación a partir de caña de azúcar y microalgas, teniendo en cuenta las etapas similares de proceso (fermentación y separación), el reúso de corrientes intermedias obtenidas en los esquemas de 1G y 2G tanto para aumentar los rendimientos de producción existentes como para la obtención de nuevos productos. Así, por ejemplo, partiendo de la caña de azúcar, el bagazo proveniente de su molienda en el esquema de 1G puede aprovecharse como combustible materia prima para un esquema de 2G, el dióxido de carbono resultante en las etapas de fermentación y cogeneración puede emplearse como fuente de carbono para el crecimiento de la microalga, donde las vinazas generadas de la etapa de destilación constituirían su medio de cultivo.

3. Objetivos

3.1 Objetivo general

Modelar y evaluar exergéticamente los procesos de producción de bioetanol a partir de jugo de caña, material lignocelulósico (bagazo) y biomasa de microalgas de forma integrada.

3.2 Objetivos específicos

- Evaluar el proceso de obtención dual azúcar-bioetanol denominado primera generación (1G) (caso colombiano), mediante metodología de análisis exergético.

- Diseñar una estrategia para la síntesis de bioetanol denominado segunda generación (2G) a partir de bagazo de caña y evaluarla exergeticamente.
- Establecer un esquema de proceso conceptual a partir de biomasa microalgas en donde se utilicen las vinazas y dióxido de carbono como insumos del proceso.
- Obtener un esquema de biorefinería altamente eficiente para la producción de bioetanol usando de manera conjunta tecnologías de primera, segunda y tercera generación mediante técnicas de integración y evaluación exergética de procesos.

4. Evaluación exergética del proceso de obtención de bioetanol denominado primera generación (1G) (caso colombiano)

4.1 Estado del arte

La industria azucarera colombiana, se reconoce a nivel mundial por su alto rendimiento en el cultivo de la caña de azúcar cuantificado en 120 t/ha. Su eficiencia en la producción de azúcar, como tal, está reportada en 14,6 t/ha, seguida por Australia y Brasil con 11,5 y 9,5 t/ha respectivamente. En cuanto a la productividad del bioetanol se llega a valores de 9.000 L/ha, superando a Brasil y Ecuador en un 50 % y 55 %, en cada caso (Cenicaña, 2015).

La producción de bioetanol en Colombia a escala industrial ha sido promovida por incentivos gubernamentales que iniciaron con la ley 693 de 2001, en donde se instauró el uso de la mezcla

bioetanol-gasolina en el país a partir del año 2005. Luego, en el año 2002 la ley 788 introduce exenciones de IVA, impuesto global de sobretasa al componente de alcohol de los combustibles oxigenados, junto con exenciones arancelarias que permitieran el desarrollo de la industria del etanol carburante (Barragán, 2014).

La obtención del biocombustible de primera generación involucra una fermentación continua que incluye la recuperación de la levadura. Los sustratos utilizados provienen de la fábrica de azúcar y pueden ser: miel B, meladura y jugo clarificado, obteniéndose concentraciones de etanol en el vino fermentado entre el 9 y el 11 % (v/v) (CENICAÑA, 2008; Ingenio Providencia, 2016). Actualmente, el país cuenta con siete plantas distribuidas en tres regiones que producen de forma dual azúcar-bioetanol tal como se muestra en la Tabla 2.

En el sector, para el año 2015, en total se alcanzó una producción de 2,4 millones de toneladas de azúcar de las cuales cerca de 1,7 millones se comercializaron en el mercado interno y alrededor de 725 mil, fueron suministradas al mercado internacional. De etanol, se produjeron alrededor de 42 millones de litros, utilizado en el mercado nacional para el sector transporte como aditivo de la gasolina con mezclas E8 (Federación Nacional de Biocombustibles, 2016).

Tabla 2.

Plantas productoras de Bioetanol en Colombia.

Región	Plantas	Molienda de caña	Etanol
		(t/día)	L/día
Cauca	Incauca	14.000	350.000
Valle	Río-	28.000	1.200.000
	Paila/Providencia/Manuelita/Mayagüez		
Risaralda	Risaralda	5.000	100.000
Total		47.000	1.650.000

Fuente: Cenicaña. (2015). Centro de Investigación de la Caña de Azúcar de Colombia. Disponible en: <http://www.cenicana.org/web/>

4.1.1 Esquema de procesamiento dual Azúcar- Bioetanol caso colombiano. En la Figura 5, se muestra el diagrama de flujo para un ingenio utilizado como caso base. En este esquema se identificaron siete etapas principales de procesamiento para la producción conjunta de azúcar y bioetanol, que se describen a continuación.

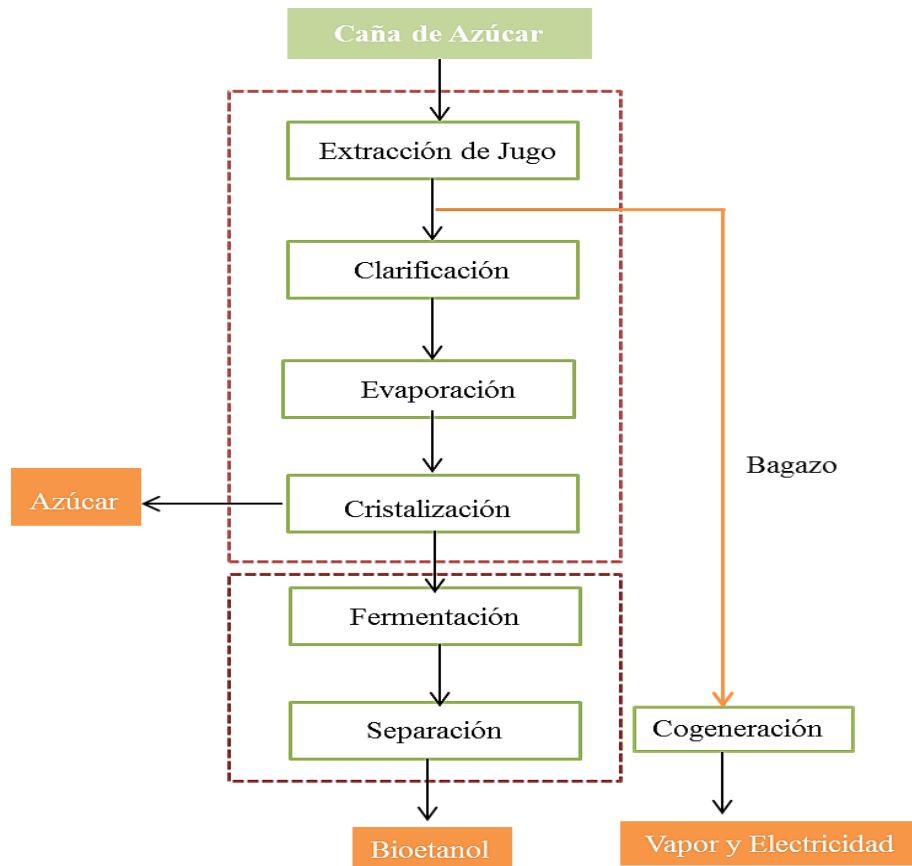


Figura 5. Esquema general producción dual azúcar-etanol. Adaptado de: Asocaña. (2017). El Sector Azucarero Colombiano, más que azúcar, una fuente de energía renovable para el país. BioEtanol, 7. Retrieved from <http://www.asocana.org/modules/documentos/10392.aspx>

a) Extracción de Jugo

El objetivo en esta etapa es separar los dos principales constituyentes de la caña; el jugo y la fibra. Este proceso se puede llevar a cabo de dos formas: compresión o extracción por difusión. Sin embargo, en la industria de la caña el método comúnmente utilizado es el de compresión. Por medio de esta técnica, la caña se somete a compresión en rodillos o mazas de un molino. A nivel industrial se utilizan entre 4 - 7 molinos en serie, este arreglo es conocido como Tándem. El rendimiento alcanzado en esta etapa es de 85 % base seca, aproximadamente. Sin embargo para

superar éste valor se hace uso del agua de imbibición obteniendo rendimientos hasta de un 98 % (Rein, 2012c).

El mecanismo de imbibición puede ser simple o compuesto. La adición de agua al bagazo después de cada molino se denomina imbibición simple. Por otro lado, la imbibición compuesta tiene lugar cuando se adiciona agua al bagazo entrante al último molino y se retorna el jugo obtenido de éste, al penúltimo, el jugo del penúltimo al precedente y así sucesivamente (Rein, 2012c).

b) Clarificación

En esta etapa se busca separar el jugo obtenido en dos partes: jugo limpio y lodos. El jugo limpio, constituye la corriente principal del proceso y es dirigida hacia la etapa de evaporación, mientras que los lodos son tratados con el fin de recuperar el jugo que pueda estar presente en la torta (Rein, 2012b).

c) Evaporación

La evaporación es una operación importante en términos de eficiencia energética dentro del proceso de producción de azúcar, pues mediante un arreglo de evaporadores se busca incrementar la concentración de sólidos disueltos en el jugo clarificado (de 15 °Brix a 60-62 °Brix), lo cual implica el mayor consumo de vapor en todo el proceso (Rein, 2012a).

La configuración de la evaporación determina la cantidad de vapor que la fábrica requiere, y por lo tanto el arreglo de los evaporadores es de gran importancia. El uso de múltiples efectos de evaporación hace posible reducir la demanda de vapor, debido a que el vapor retirado de cada etapa se inyecta a la siguiente.

d) Cristalización

A nivel industrial la cristalización se produce al vacío e involucra procesos simultáneos de transferencia de masa y calor. El vacío es necesario para mantener la temperatura a un nivel suficientemente bajo que permita minimizar la aparición de color y la inversión o degradación de sacarosa en el proceso (Manuelita, 2016).

e) Fermentación

La fermentación alcohólica es un proceso biológico originado por la actividad metabólica de algunos microorganismos que procesan azúcares reductores produciendo etanol y dióxido de carbono. El proceso inicia con un ajuste de pH mediante la adición de ácido sulfúrico y dilución con agua para ajustar la concentración de azúcar. Luego, la corriente es enviada a los tanques de fermentación en donde la glucosa y una parte de la fructosa son convertidas en bioetanol y dióxido de carbono, principalmente. La levadura utilizada pertenece a la familia de la *Saccharomyces spp*, la cual muestran rendimientos entre 57 y 71 % utilizando una concentración de azúcar de entre 35 y 40 %. La reacción es considerada exotérmica y el tiempo de reacción se encuentra entre 48 y 80 h (Vogel & Todaro, 2014).

f) Destilación y Concentración de Bioetanol

Para la etapa de recuperación del bioetanol proveniente de la fermentación, actualmente se emplea se emplea la destilación convencional seguida de una deshidratación con tamices moleculares. El esquema incluye tres columnas de destilación: desgasificadora, rectificadora y separadora de aldehídos. Al vino obtenido en la fermentación se le retira el dióxido de carbono y pasa inicialmente a la columna desgasificadora para obtener vinaza diluida (87% agua) como

producto de fondo, un destilado que es llevado a la columna de aldehídos y una corriente lateral que se envía a la columna rectificadora (J. Quintero, Montoya, Sanchez, & Cardona, 2007). De esta última torre se obtiene un producto de fondo llamado flemazas y alcohol rectificado como destilado. El alcohol rectificado es el etanol hidratado que se envía a los tamices moleculares para retirar el agua hasta cumplir con las especificaciones del alcohol carburante, un mínimo de 99,5 % v/v.

En Colombia, las vinazas suelen utilizarse como fertilizante para el suelo. Sin embargo, en concordancia con la tecnología adoptada, Praj-Delta T, una fracción es recirculada a la fermentación para aprovechar su contenido de azúcares a razón de un 70% (Manuelita, 2016).

g) Cogeneración

La cogeneración se identifica como una etapa importante en la producción dual azúcar-etanol ya que permite la autosuficiencia energética del esquema de producción a través de la generación simultánea de calor y electricidad. La materia prima utilizada es el bagazo de caña, subproducto de la etapa de extracción de jugo, el cual se obtiene en una proporción de 33 t/100 tc, con un poder calorífico aproximado de 9731,98 kJ/kg (CENICAÑA, 2008).

El bagazo es enviado a las calderas para su combustión con el propósito de obtener vapor de alta presión. En calderas convencionales se ha estimado una producción de 2,2 toneladas de vapor a una presión de 23 bar y una temperatura de 350°C, a partir de una tonelada de bagazo. Mientras que en calderas de alta presión se puede obtener 2,40 toneladas de vapor a 65 bar y 500°C. Este vapor es direccionado a la turbina, en donde teóricamente a partir de 11 kg de vapor se puede obtener 1 kW-h (Arshad & Ahmed, 2015) y el vapor agotado es aprovechado en las diferentes etapas del proceso.

En el contexto nacional, la cogeneración se ha venido estimulando, desde la emisión de la Ley 788 de 2002, donde se exime del impuesto a la renta por la venta de energía a partir de esta fuente. De forma general, el 90 % del bagazo disponible es aprovechado en este sistema y para el año 2015, la capacidad instalada fue de 237 MW, donde el excedente de energía eléctrica se ha cuantificado en 51 MW (Asocaña, 2016).

4.2 Metodología.

Para la evaluación exergética del proceso, se empleó una metodología en dos etapas secuenciales teniendo en cuenta lo reportado por (Dincer & Rosen, 2007a) que se resume a continuación.

4.2.1 Análisis del Proceso

a) Descripción del sistema. El sistema de análisis es el proceso para la producción dual de bioetanol-azúcar. El caso de estudio es un ingenio azucarero con destilería anexa, ubicado en la región del Valle del Cauca en el que se procesan 386 tc/h. Las condiciones de operación, así como las relaciones de flujo reactivo/producto y el rendimiento fueron tomados de acuerdo con información suministrada por la planta y reportada en la literatura, principalmente lo reportado por Rein (2012).

b) Análisis del proceso desde la perspectiva del volumen de control. El esquema del proceso se dividió en seis volúmenes de control de acuerdo con las principales etapas de procesamiento. La definición de volumen de control permite en el estudio identificar claramente las corrientes de entrada y salida, las etapas del proceso, junto con los productos y los residuos de cada una de estas.

c) Definición del ambiente de referencia (AR). El ambiente de referencia se definió de acuerdo con los valores estándar de temperatura y presión ambiental de 25°C (298,15 Kelvin) y 101.325 Pa (0,10 MPa). Estos valores son muy cercanos a la temperatura promedio anual y presión atmosférica de la región del Valle del Rio Cauca.

d) Simulación del Proceso. Con el objetivo de establecer propiedades termodinámicas como entalpía y entropía para los componentes y corrientes de proceso, elaborar los balances de masa y energía, así como contabilizar la transferencia de energía del sistema con el ambiente de referencia en forma de calor y trabajo; se realiza la simulación en estado estable para el diagrama del proceso. El simulador comercial utilizado fue el software Aspen Plus v.8.6 (Aspen Tech, Cambridge, Ma, USA) y la simulación se llevó a cabo de forma sistemática a partir de tres etapas como se describen a continuación:

- **Selección de Componentes en la Simulación.** La base de datos de Aspen Plus cuenta con la mayoría de componentes usados en el cálculo, sin embargo, algunos componentes como la levadura y la hemicelulosa, debieron definirse mediante la opción “*user-defined component*”. Las especificaciones se presentan en el Apéndice A.

- **Selección del Modelo Termodinámico.** Se realizó una selección preliminar de modelos termodinámicos, basado en el árbol de decisión propuesto por Carlson (1996). Los parámetros de selección utilizados fueron: la polaridad del sistema, la composición de la mezcla y el rango de presiones. Posteriormente se comparan los posibles modelos con datos experimentales reportados en la literatura.

- **Simulación del Proceso.** Esta se llevó a cabo en estado estable, utilizando reactores de conversión, según el caso, y equipos flash para la separación de corrientes. La base de cálculo se selecciona teniendo en cuenta la información suministrada por el ingenio que es de 386 toneladas de caña/hora.

4.2.2 Análisis Exergético

Balance de Exergía. Este balance fue aplicado para cada volumen de control con el propósito de contabilizar la exergía de flujo mediante las Ec.0-1y Ec.0-3. Los aportes de las exergías de calor fueron determinados con el uso de la Ec.0-4, mientras que la exergía por trabajo se tomó de acuerdo con el consumo eléctrico de los equipos. Las exergías específicas de cada componente se presentan en el Apéndice B.

Cálculo de irreversibilidades y eficiencia exergética. La irreversibilidad y eficiencia exergética, se calcularon de acuerdo con las Ec.0-7 y Ec.0-8 para cada volumen de control. El propósito en el cálculo de irreversibilidad fue cuantificar la destrucción de exergía asociada a las diferentes operaciones utilizadas y el de la eficiencia conocer el aprovechamiento del recurso.

4.3 Discusión y Resultados

4.3.1 Simulación del proceso

4.3.1.1 Suposiciones básicas: La composición de la caña de azúcar fue tomada con base en estudios previos realizados por el grupo de investigación CIDES, y se presenta en la Tabla 3.

Tabla 3

Composición de la caña de azúcar

Fórmula	Componente	% m/m en base húmeda
$C_6H_{10}O_5$	Celulosa	8
$C_5H_8O_4$	Hemicelulosa	4,5
$C_{7,3}H_{13,9}O_{1,3}$	Lignina	3,5
$C_{12}H_{22}O_{11}$	Sacarosa	13
H_2O	Agua	70
SiO_2	Dióxido de Silicio	1,0

El modelo termodinámico utilizado durante la simulación fue el NRTL, debido a que es un modelo de actividad que permite la realización de cálculos de equilibrio liquido-vapor para mezclas que involucran sustancias polares. La superioridad de las predicciones logradas con el método seleccionado frente a otros de naturaleza similar, como por ejemplo UNIQUAC se muestra en la Figura 6; donde se comparan las estimaciones del punto de ebullición para soluciones acuosas de sacarosa con datos experimentales tomados del *Handbook of cane sugar engineering* (Hugot, 1986).

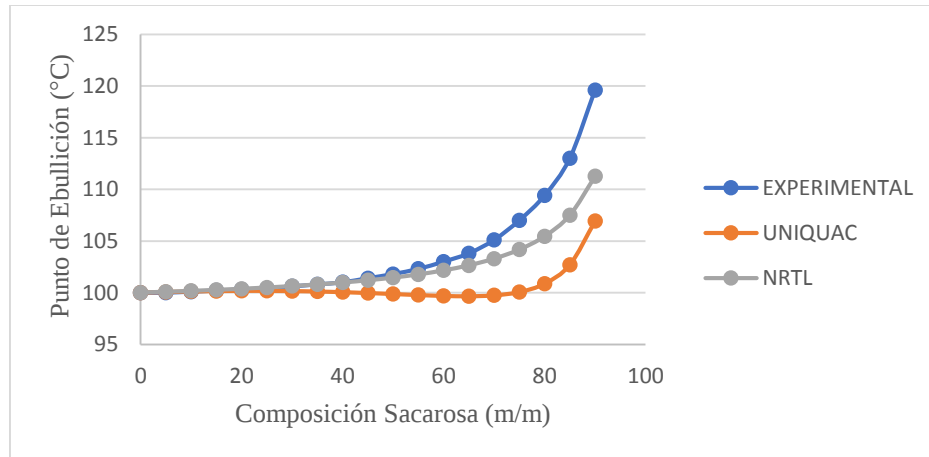


Figura 6. Estimación punto de ebullición para soluciones acuosas de sacarosa

4.3.1.2 Diagrama de flujo del proceso: El proceso se representó en etapas donde su configuración y principales resultados se presentan a continuación para cada una de ellas.

a) Extracción del Jugo

En este trabajo se emplea la configuración de molienda con un arreglo de cinco molinos en cascada y bajo el principio de imbibición compuesta. La Figura 7 muestra el esquema de esta etapa en la simulación.

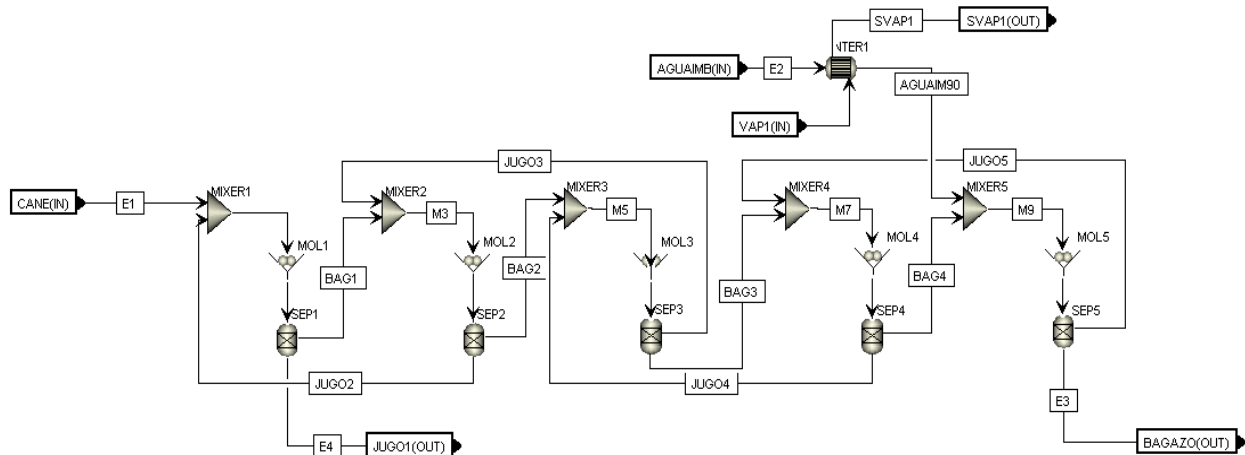


Figura 7. Configuración etapa de Molienda.

En la Figura 7 se presentan las diferentes corrientes asociadas al tren de molienda. Donde E1, corresponde al flujo de caña entrante, E2 el agua de imbibición y E3 y E4 el flujo de bagazo y de jugo respectivamente, que salen de la etapa para el resto del proceso.

El modelamiento de cada extracción se realizó utilizando un molino tipo *multiple roll* y un separador flash. Las eficiencias de los equipos en cuanto a la relación de fibra que sale en el bagazo y la fibra que ingresó al proceso fueron tomadas en un rango de 0,89 a 0,92 y la eficiencia que relaciona la entrada y salida de jugo fue tomada en un rango de 0,65 a 0,73 de acuerdo con lo reportado por Hugot (1986).

En la Tabla 4, se presentan las condiciones de operación utilizadas en la simulación para las principales corrientes involucradas en la etapa de extracción.

Tabla 4.

Principales corrientes en la etapa de extracción

Compuesto	E1	E2	E3	E4
Temperatura (°C)	25	90	83	34
Flujo (kg/h)	386.036	123.107	127.640	381.502
<i>Composición (%m/m)</i>				
Sacarosa (MIXED)*	15,2	-	1,64	14,83
Agua (MIXED)	68,85	100	54,17	83,82
Celulosa (CIPSD)**	7,72	-	21,4	0,65
Hemicelulosa (CIPSD)	3,69	-	10,23	0,32
Lignina (CIPSD)	4,54	-	12,56	0,38
*MIXED. Fase Liquida ** CIPSD .Fase Solida				

En esta etapa, para el mecanismo de imbibición se utilizaron 318 kg de agua y 39,6 kg de vapor por tonelada de caña procesada. Se recuperó el 96,43 % de la sacarosa presente en el jugo, el cual ingresa a la siguiente etapa junto con un 8,37 % de la fibra inicial. Adicionalmente, se logró una disponibilidad de bagazo de 128 t/h con una humedad de 50 %, el cual es utilizado en la etapa de cogeneración.

b) Clarificación

La configuración en esta etapa se diseñó como se muestra en la Figura 8. En primer lugar, se representa un ajuste de pH entre 8-8,5. Luego le siguen dos etapas de calentamiento (la primera a 85°C, y la segunda a 103°C), con el fin de disminuir la viscosidad del jugo, y por último se encuentra la adición de floculante en concentraciones alrededor de 12 ppm. Finalmente se obtienen dos corrientes, una constituida por el jugo clarificado (es la corriente principal del proceso) y otra

denominada lodos. Posteriormente, con el propósito de recuperar el jugo presente en los lodos, la corriente es sometida a filtración, donde el líquido resultante se recircula al proceso y el sólido (conocido como cachaza) es destinado como fertilizante en suelos o alimento animal, principalmente.

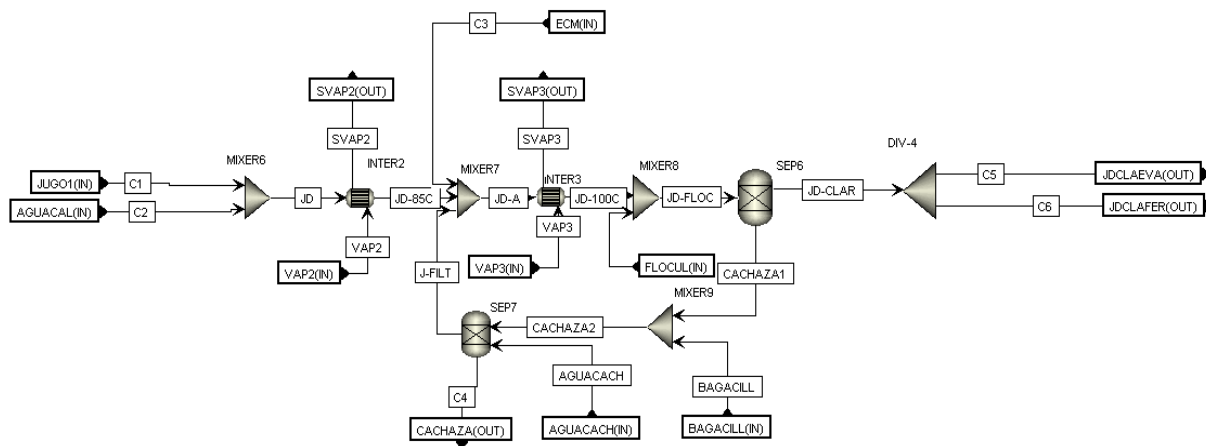


Figura 8. Configuración etapa de clarificación.

En esta etapa se identifican como corrientes de entrada el jugo proveniente de la etapa de molienda (C1), el agua necesaria para la clarificación (C2) y la espuma recirculada de la etapa de evaporación (C3) y, como corrientes de salida la torta denominada cachaza (C4), el jugo clarificado a evaporación (C5) y el jugo clarificado a fermentación (C6).

En la Tabla 5 se presentan las condiciones de operación de las principales corrientes involucradas en el proceso.

Tabla 5.

Principales corrientes involucradas en la etapa de clarificación

Corriente	C1	C2	C3	C4	C5	C6
Temperatura (°C)	34	25	88	74	99	99
Flujo (kg/h)	381.502	3,016- 23.073	4.401	19.795	384.080	18.604
%Brix	14,83	0	41,82	1,84	14,42	14,42
% Agua	83,82	100	16,73	66,5	85,12	85,12
% Sólidos insolubles	1,35	0	41,45	31,66	<0,5	<0,5

En esta etapa se logra retirar el 95 % de los sólidos suspendidos en la corriente de jugo. La cantidad de agua consumida en la etapa se contabiliza en 7 kg/100 kg de jugo diluido y la torta de filtrado obtenida es de 5 kg/100 kg de jugo diluido, con un contenido de sacarosa de 2 % y humedad de 70 %, la cual debido a su composición es utilizada como alimento para animales.

Cabe resaltar que de la corriente de jugo clarificado se dispone el 5 % para la producción de bioetanol, según estrategias establecidas para el caso de estudio. Las operaciones de calentamiento fueron simuladas por medio de intercambiadores de calor utilizando como flujo de servicio vapor de baja presión ($T = 140\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P = 1\text{ atm}$).

c) Evaporación

La evaporación se diseñó como una configuración de quintuple efecto, en donde cada elemento consta de un intercambiador de calor, un separador flash y una válvula que se encarga de modificar la presión, tal como se muestra en la Figura 9. La principal corriente obtenida se denomina

meladura y contiene la misma cantidad de sacarosa que el jugo clarificado, pero con una reducción de agua del 88,6 %. Esta corriente fue subdividida en secciones que se conducen hacia la producción de azúcar y la producción de bioetanol.

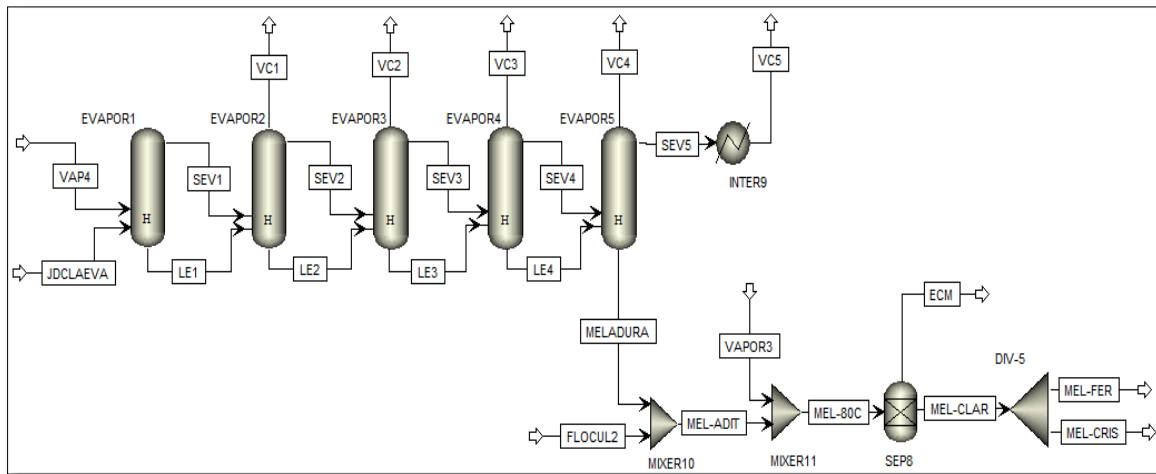


Figura 9. Configuración etapa de evaporación.

En la Tabla 6, se presentan las principales condiciones de operación para las corrientes de vapor retirado (VC1a VC5) en cada unidad y las que están asociadas con el flujo de jugo (LE1-Meladura) donde, se identifica la concentración de azúcar como los grados Brix. La cantidad de meladura obtenida se divide en la que se dirige hacia la etapa de fermentación y la que sigue en la línea de producción de azúcar.

Tabla 6.

Principales corrientes involucradas en la etapa de evaporación

Vapor	VC1	VC2	VC3	VC4	VC5
Flujo (kg/h)	5.0942,64	5.5276,54	5.9565,47	6.3874,24	6.6685,21
T (°C)	111,4	103,41	92,98	77,41	57,25
Presión (atm)	1,48	1,13	0,77	0,42	0,17
Vapor/ Jugo Clarificado	0,13	0,14	0,16	0,17	0,17
Jugo tras evaporación	LE1	LE2	LE3	LE4	Meladura
Flujo (kg/h)	33.3137	27.7861	21.8295	15.4421	8.7735,79
Brix	16,62	19,93	25,37	35,86	63,12
T (°C)	111,72	103,78	93,47	78,13	59,19

El jugo de entrada a la primera unidad de evaporación tiene 16,62 °Brix y a la salida de la última unidad 63,12 °Brix, lo que indica que cerca del 74 % de agua se retira quedando lo que se conoce como jarabe. Adicionalmente, las condiciones de operación para cada una de las unidades de evaporación definidas se presentan en la Tabla 7, en donde se puede ver que la presión y la temperatura se reducen progresivamente en la medida en que se avanza en el proceso de manera que los valores del efecto siguiente son menores que los del efecto anterior.

Tabla 7.

Condiciones de Operación para las unidades de evaporación

Evaporador	VC1	VC2	VC3	VC4	VC5
T (°C)	111,72	103,78	93,47	78,13	59,19
Presión (atm)	1,48	1,13	0,77	0,42	0,17
Energía Consumida (MJ/h)	134.262,72	113.525,28	124.395,12	135.706,68	148.097,52
Vapor retirado (kg/h)	50.942,64	55.276,54	59.565,47	63.874,24	66.685,21

d) *Cristalización*

En esta etapa se utilizaron cinco cristalizadores donde ocurre el crecimiento de los cristales a medida que se retira la humedad del azúcar. En la Figura 10 se presenta el esquema desarrollado para la simulación con tres corrientes principales: CR1 (Meladura proveniente de la evaporación), CR2, (Azúcar cruda obtenida) y CR3 (Miel final utilizada para la fermentación).

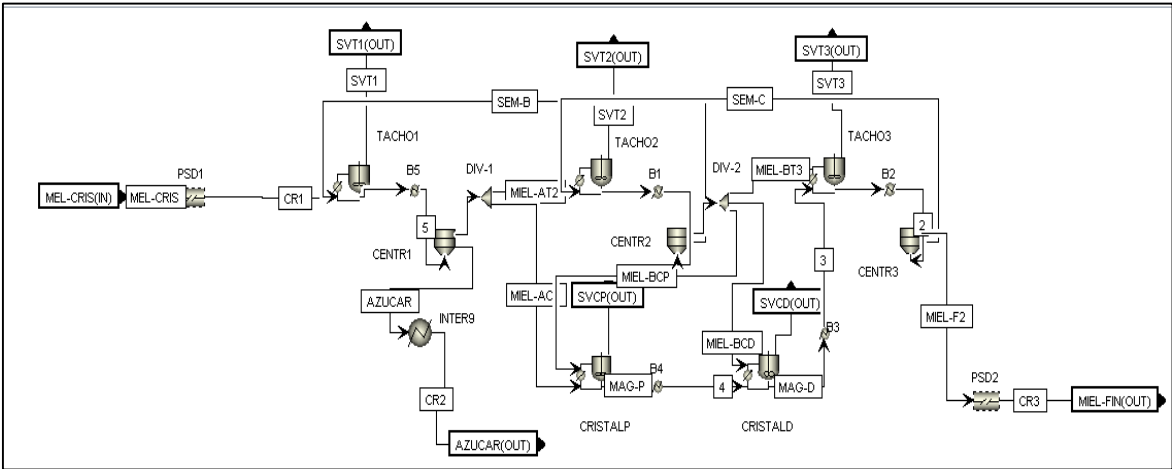


Figura 10. Configuración etapa de cristalización.

Las principales condiciones de operación para los equipos asociados se presentan en la Tabla 8.

Tabla 8

Condiciones de Operación

Cristalizador	Tacho1	Tacho 2	Tacho 3	CristalP	CristalD
T (°C)	62	60	57	57	57
Presión (atm)	0,19	0,17	0,15	0,15	0,15
Energía Consumida (MJ/h)	203.373,72	37.562	44.760,96	521,975	892,174
Vapor retirado (kg/h)	25.724	1.729,69	2.146,59	17,74	44,35
Formación de cristales (%)	51,31	24,67	38,57	12,92	18,32

La formación de cristales es calculada como el porcentaje de azúcares diluidos que son transformados en cristales de azúcar. La Tabla 9 muestra el flujo y la concentración en °Brix de las principales corrientes en la etapa de cristalización.

Tabla 9.

Principales corrientes en la cristalización

Corriente	CR1	CR2	CR3
Temperatura (°C)	88	25	57
Flujo (kg/h)	82.496,3	38.543,4	14.289,6
% Brix	59,4	99,6	74,3
% Agua	40,6	0,4	25,6

En el cristalizador D se forma magma D, que contiene cristales muy finos de sacarosa que servirán de semilla al tachó 3. Finalmente, del tachó 3 sale magma C del cual se separa la semilla C ingresada al tachó 2, y el subproducto resultante es llamado miel final o melaza.

e) Fermentación

La etapa de fermentación se simuló por medio de un reactor estequiométrico en donde se llevan a cabo las reacciones mostradas en la Tabla 10, para la obtención de bioetanol y CO₂. Adicionalmente, se utilizó un separador flash para la separación vino-CO₂ tal como se muestra en la Figura 11.

Tabla 10

Reacciones llevadas a cabo en la fermentación.

Reacción	Reactivo limitante	Conversión
$C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O \longrightarrow 2C_6H_{12}O_6$	Sacarosa	0,8
$C_6H_{12}O_6 \longrightarrow 2C_2H_6O + 2CO_2$	Glucosa	0,9
$C_6H_{12}O_6 + H_2O \longrightarrow C_6H_{14}O_6 + 0.5 O_2$	Glucosa	0,01
$2C_6H_{12}O_6 \longrightarrow 0,1C_3H_8O + 0,2C_4H_{10}O + 1,38C_5H_{12}O + 4CO_2 + 2,32H_2O$	Glucosa	0,1
$C_6H_{12}O_6 \longrightarrow 2C_3H_6O_3$	Glucosa	0,005
$C_6H_{12}O_6 + 2 H_2O \longrightarrow 2C_3H_8O_3 + 2O_2$	Glucosa	0,002
$C_6H_{12}O_6 + 2CO_2 \longrightarrow C_4H_6O_4 + O_2$	Glucosa	0,001
$C_2H_6O + 0.5O_2 \longrightarrow C_2H_4O + H_2O$	Etanol	0,0001

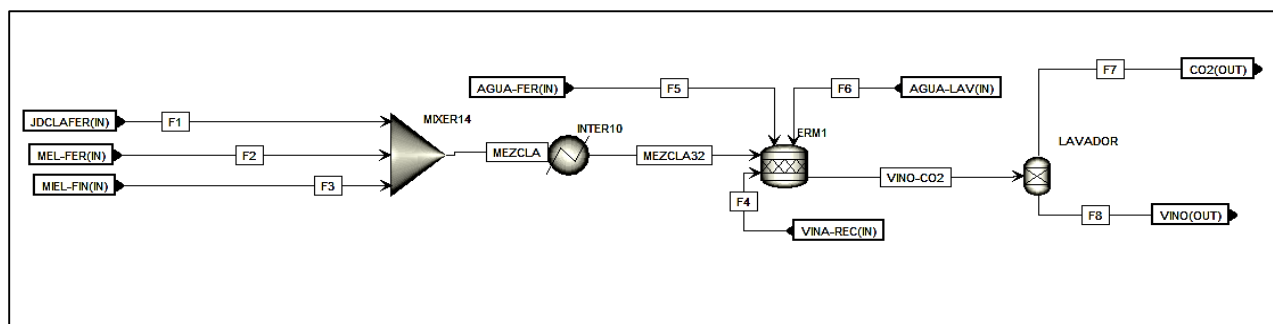


Figura 11. Esquema simulación etapa fermentación.

Las principales corrientes que intervienen en el proceso se relacionan en la Tabla 11. Allí se muestra que la cantidad de sustrato que entra a la etapa de fermentación lo conforma el 5 % del jugo clarificado proveniente de la etapa de extracción (F1), el 9 % del jarabe proveniente de la evaporación (F2), la melaza resultante de la cristalización (F3) y la vinaza recirculada proveniente

de la destilación (F4). Las corrientes F5 y F6, representan el agua utilizada en la reacción y el lavado de la corriente de CO₂ y se cuantifica como 14,5 kg agua/100 kg mezcla alimentada y 36,4 kg agua/100 kg CO₂ producido.

Tabla 11.

Corrientes etapa fermentación

Corriente	F1	F2	F3	F4	F5	F6	F7	F8
Temperatura (°C)	98,5	88	88	32	20	20	32	32
Flujo (kg/h)	18.604	7.620,7	14.289	62.333,4	14.915,5	4.863,7	13.364,7	109.262
%Brix	14,3	59,4	74,3	4,7	0	0	0	3,8
% Agua	85,12	40,5	25,6	93,4	100	100	37,3	86,7
% Etanol	-	-	-	<0,1	-	-	0,1	7,8
% solidos	<0,5	-	-	-	-	-	-	-

Al finalizar la etapa se obtienen 122.627 kg/h de vino, del cual 8.522,44 kg/h es etanol (7,8 %) y 8.379,67 kg/h es CO₂ (6,83 %), convirtiendo el 48,04 % del flujo másico de sacarosa inicial a etanol. El efecto de la recirculación de vinazas sobre la producción de etanol es indiscutible. En el caso de estudio pasó de obtenerse 6.911,15 kg/h de etanol presente en el vino a 8.566,23 kg/h, es decir, aproximadamente un 24 % más de etanol. Si bien la cantidad de agua aportada por las vinazas recirculadas a la fermentación fue de 58.202,72 kg/h, no tuvo efecto sobre la productividad, dado que se encontraba en exceso.

f) Destilación y Concentración de Bioetanol

Para la etapa de recuperación de bioetanol se empleó un esquema que incluye tres columnas tal como se muestra en la Figura 12. De esta forma el vino obtenido en la fermentación es enviado a la torre desgasificadora en donde se obtiene como producto de fondo vinaza diluida, el destilado se direcciona a la torre de aldehídos y una corriente lateral que se envía a la columna rectificadora. De esta última torre se obtiene un producto de fondo llamado flemazas y alcohol rectificado como destilado. El alcohol rectificado es el etanol hidratado que se envía a los tamices moleculares para retirar agua hasta cumplir con las especificaciones del alcohol carburante, un mínimo de 99,5 % v/v.

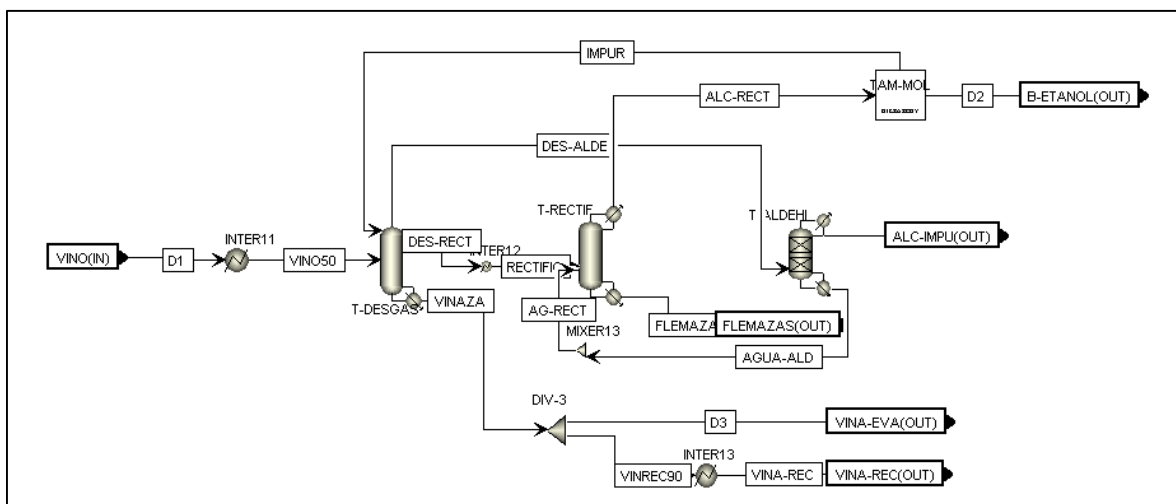


Figura 12. Esquema Destilación- Bioetanol.

En la Tabla 12, se presentan las principales corrientes de la etapa, en donde se puede destacar que se obtienen 8.323 kg/h de bioetanol con una fracción másica de 99,85 %. Por otro lado, se obtienen vinazas en una relación de 11 kilogramos/kg de bioetanol en donde se recircula el 70 % a la etapa de fermentación en concordancia con la tecnología Praj-Delta T.

Tabla 12.

Corrientes etapa Destilación

Corriente	D1	D2	D3
Temperatura (°C)	32	25	100
Flujo (kg/h)	109.262	8.339,66	89.047,65
% Agua	86,7	0,2	93,4
% Glucosa	1,2	0	1,4
% Etanol	7,82	99,8	0
% Sacarosa	3	0	4,5
% Otros*	1,28	0	0,7

El consumo de energía en esta etapa se asocia con los requerimientos energéticos en las torres de separación cuantificando aproximadamente en 12 MJ/kg de bioetanol. El rendimiento de la simulación fue comparado con los reportados por la industria azucarera colombiana tal como se presenta en la Tabla 13.

Tabla 13.

Rendimientos de ingenio y destilería

Rendimiento	Industria	Simulación
t azúcar / 100 tc	9,3 – 10	10
T etanol / 100 tc	2	2,15
L etanol / tc	20 – 23	16,86

Fuente: Datos de industria Minminas, BID, & CUE, C. (2012). Evaluación del ciclo de vida de la cadena de producción de biocombustibles en Colombia

De acuerdo con lo reportado en la Tabla 13, se puede identificar una concordancia entre lo obtenido por la simulación y los datos reportados por la industria. En Colombia se obtiene un rendimiento promedio de 75 L etanol/tonelada de caña cuando ésta se destina sólo para producción de etanol (Fedebiocombustibles, 2013). A manera de comprobación, la simulación se modificó para producir sólo etanol, eliminando la etapa de cristalización, obteniéndose un rendimiento de 82,56 L etanol/tonelada de caña, lo que confirma la flexibilidad de la simulación realizada.

g) Cogeneración

Para el sistema de cogeneración se utilizó el bagazo disponible obtenido en la etapa de extracción de jugo. El esquema simulado se basó en lo reportado por Palacios-Bereche & Nebra (2009), quienes consideraron el uso de una caldera y dos turbinas de vapor de condensación – extracción para obtener vapor para el proceso a 2 atm y un re-hervidor trabajando a 510 °C y 66,12 atm de presión. El vapor, luego de pasar por las turbinas es direccionado a un condensador donde es enfriado y recirculado dentro de la misma etapa.

- Caldera: La reacción de combustión fue simulada por medio de un reactor estequiométrico y un arreglo de intercambiadores de calor como se muestra en la Figura 13.

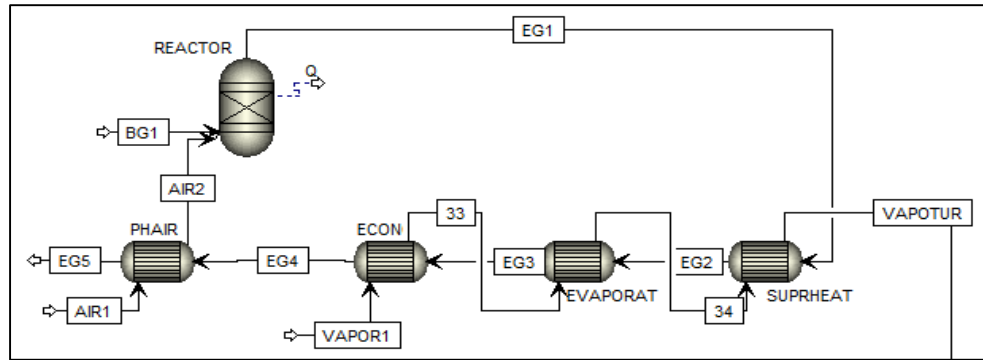
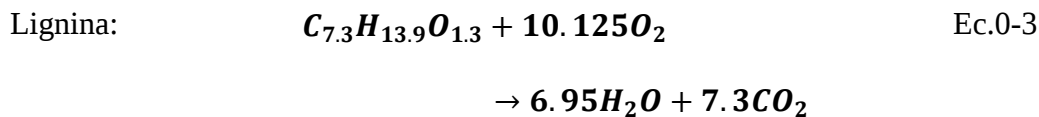
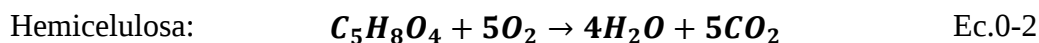
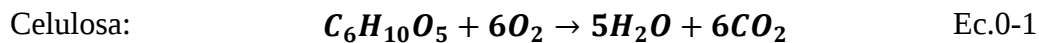


Figura 13. Esquema Caldera. Adaptada de: Palacios-Bereche, R., & Nebra, S. (2009). Thermodynamic modeling of a cogeneration system for a sugarcane mill using Aspen Plus, difficulties and challenges. *20th International COngress of Mechanical Engineering*

La reacción de combustión se simuló con un 98 % de eficiencia; donde los componentes que reaccionan son: la celulosa, hemicelulosa y lignina. Dado que la ceniza es un material inerte, por tanto, no se considera como reactivo. Las reacciones consideradas se muestran en las Ec.0-1 a la Ec.0-3.



El aire que ingresa se simuló con una composición 23 % O_2 , 77 % de N_2 y con 30 % en exceso de acuerdo con lo reportado por Palacios-Bereche & Nebra, (2009).

Las propiedades para la caracterización energética del bagazo son: el poder calorífico superior (PCS) y poder calorífico inferior (PCI); en donde el PCS hace referencia al calor de combustión

en el cual se aprovecha la energía de condensación de agua y en el PCI ésta energía no es aprovechada (S. Oliveira, 2014).

El PCS del bagazo y la relación de combustible consumido de 2,38 kg vapor/kg bagazo consumido, mostrados en la Tabla 14, son datos basados en la industria colombiana. El flujo de energía de biomasa se calculó multiplicando el flujo de bagazo consumido por el PCS del bagazo. El valor calculado de eficiencia de la caldera (64 %) es un valor bastante similar a la eficiencia de una caldera real. Éste valor, es el porcentaje del cociente obtenido de dividir el flujo de energía de biomasa en el flujo de energía térmica del vapor.

Tabla 14.

Parámetros caldera.

Caldera	Valor	Unidades
Flujo másico – Biomasa	127.640	kg/h
Humedad – Biomasa	0,50	
PCS - Biomasa-seca	9.575	kJ/kg
Calor Latente vaporización	2.260	kJ/kg
PCI - Biomasa-seca	7.315	kJ/kg
Flujo Energía biomasa	1,22E+09	kJ/h
Vapor Producido	Valor	Unidades
Flujo másico de vapor	294.848,40	kg/h
Entalpía agua entrada (71 bar, 102 °C)	432,70	kJ/kg
Entalpía vapor sobrecalentado (66 bar, 510 °C)	3.096,68	kJ/kg
Entropía vapor sobrecalentado (66 bar, 510 °C)	6,70	kJ/kg-°C
Energía térmica del vapor	7,85E+08	kJ/h
Eficiencia de la caldera	64 %	%

- **Turbina:** Tal como se muestra en la Figura 14; el vapor obtenido de la caldera es direccionado a dos turbinas principales; a su vez cada una de ellas fue simulada en dos bloques (TH1, TL1 y TH2, TL2) como turbina isentrópica. Adicionalmente, se cuenta con una unidad de proceso denominada TM, que representa la turbina de direccionamiento directo que genera la potencia necesaria para el funcionamiento de los molinos y trituradoras de la etapa extracción de jugo.

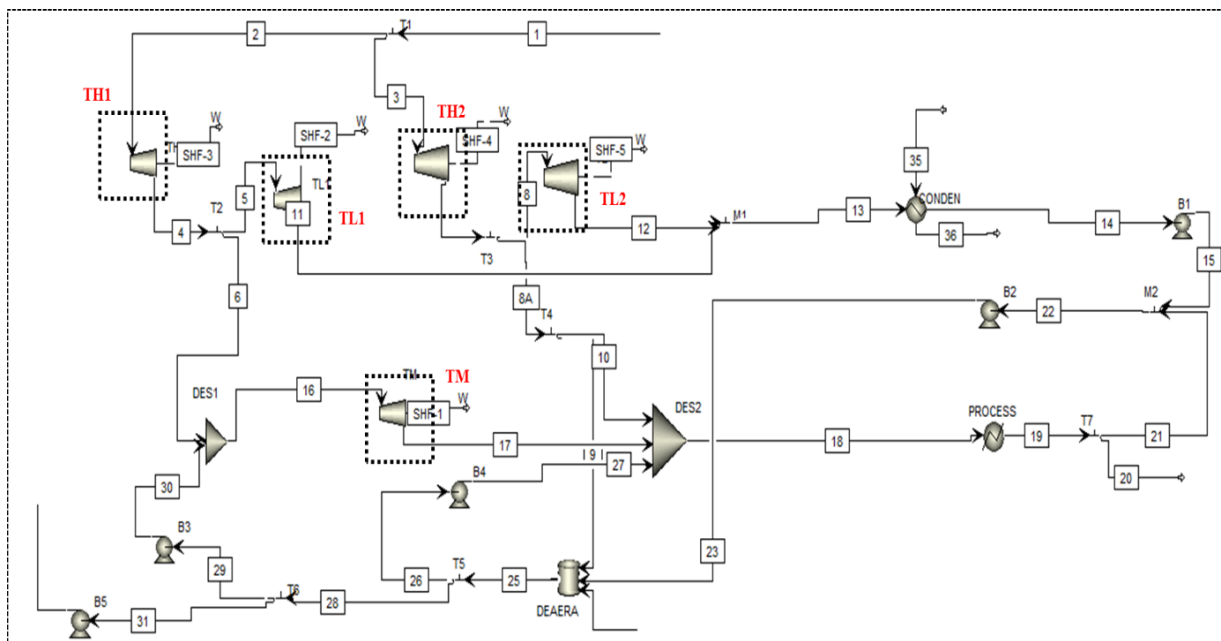


Figura 14. Configuración Turbina. Adaptado de: Palacios-Bereche, R., & Nebra, S. (2009). Thermodynamic modeling of a cogeneration system for a sugarcane mill using Aspen Plus, difficulties and challenges. 20th International CONgress of Mechanical Engineering

Según se puede observar en la Figura 14, el vapor agotado que se direcciona al proceso, proviene del vapor agotado del bloque TM y parte del vapor agotado de las turbinas 1 y 2, contabilizándose en 1,5 kg vapor/kg bagazo consumido. En la Tabla 15 se presentan los valores

obtenidos de forma teórica para la potencia que se puede lograr, la eficiencia eléctrica del ciclo de vapor, la calidad del vapor y la eficiencia isentrópica de la turbina.

Tabla 15.

Parámetros Turbina.

Turbina	Valor (2,5 bar)	Unidades
Entalpia Vapor Saturado	2.706,3	kJ/kg
Entalpia Liquido Saturado	504,7	kJ/kg
Potencia Generada (teórica)	31.972,74	kW
Calor del Vapor Agotado	649.138.237	kJ/h
Eficiencia eléctrica del Ciclo a Vapor	9,4 %	%
Eficiencia Isentrópica	Valor (2,5 bar)	Unidades
Entropía Vapor Saturado	7,13	kJ/kg-°C
Entropía Liquido Saturado	1,53	kJ/kg-°C
Calidad del Vapor	92 %	% Vapor
Entalpia Mezcla isoentrópica - salida de la turbina (1 bar)	2.538	kJ/kg
Eficiencia isentrópica Turbina	69,9%	%

Finalmente, la Tabla 16 muestra los indicadores de la etapa de cogeneración, sus eficiencias y razones de consumo de vapor y de bagazo.

Tabla 16.

Indicadores etapa cogeneración.

Indicadores	Valor	Unidades
Eficiencia eléctrica del Ciclo a Vapor	21,6 %	%
Eficiencia térmica del Ciclo a Vapor	65,2 %	%
Eficiencia Total del Ciclo a Vapor	86,8 %	%
Razón energía térmica/energía eléctrica	3,02	KW_th/KW_e
Razón energía térmica/energía eléctrica	10,88	MJ_th/kW-h
Eficiencia eléctrica del Ciclo a Vapor	21,6 %	%
Eficiencia térmica del Ciclo a Vapor	65,2 %	%
Eficiencia Total del Ciclo a Vapor	86,8 %	%
Razón energía térmica/energía eléctrica	3,02	KW_th/KW_e
Razón energía térmica/energía eléctrica	10,88	MJ_th/kW-h
Producción Especifica de Vapor Caldera	4,27	kg Vapor/kg Bagazo-seco
Consumo Especifico de Vapor Turbina	4,99	kg Vapor/kW-h
Consumo Especifico de Bagazo - Ciclo	1,17	kg Bagazo-seco/kW-h

4.3.2 Análisis exergético. Una vez caracterizado el sistema de análisis, se realizó la evaluación exergética teniendo en cuenta la estructura expuesta en la metodología. Cada etapa y equipo se definió como un volumen de control como se muestra en la Figura 15. Se calcularon las exergía físicas y químicas de cada corriente, teniendo en cuenta las ecuaciones 1-1 y 1-3, luego se utilizaron las ecuaciones 1-7 y 1-8 para el cálculo de la irreversibilidad y eficiencia por equipo y etapa. Para el procesamiento de la información se diseñó una herramienta de cálculo en Excel que permitió el manejo de la información reportada por la simulación. A continuación, se presenta un ejemplo para el análisis exergético del primer molino en la etapa de extracción de jugo, en el Apéndice C se presentan los cálculos para las restantes etapas de proceso.

a) Ejemplo de aplicación de análisis exergético

Para ejemplificar el cálculo de las exergías físicas y químicas que constituyen la exergía de flujo de las corrientes de proceso, así como también la exergía de trabajo y de calor, las eficiencias de los equipos y las irreversibilidades, se toma como caso de estudio el primer molino de la etapa de extracción de jugo.

El simulador se configuró para reportar flujos másicos y molares de las corrientes, los valores de entalpía y entropía de los componentes de cada corriente tanto a las condiciones de operación como a las condiciones de referencia. Las corrientes fueron consideradas como soluciones ideales para calcular sus entalpías y entropías a partir de sus componentes.

Las entalpías y entropías de referencia para las corrientes con contenido de vapor se recalcularon con base en una corriente con la misma composición y fracción de vapor igual a 0 (cero). Las condiciones de referencia utilizadas son las de 25°C (298,15 Kelvin) y 101.325 Pa (0,10 MPa) de presión respectivamente.

A continuación, se toma como volumen de control el primer molino y se representa como una caja negra, tal como se muestra en la Figura 15. Las propiedades físicas y termodinámicas necesarias para los cálculos para cada una de las corrientes se presentan en la Tabla 18 y Tabla 19, las cuales fueron determinadas internamente por el software de simulación (Aspen Plus).

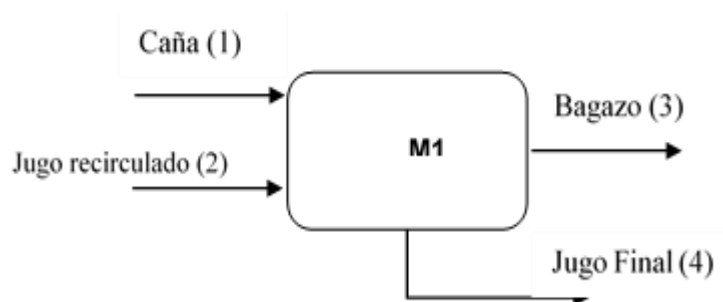


Figura 15. Molino I- Etapa de extracción de Jugo.

Tabla 17.

Propiedades Termodinámicas de las corrientes (Equipo M1)

Corriente	F _{mas} (kg/h)	F _{mol} (kmol/h)	H (kJ/h)*	Ho (kJ/h)*	S (kJ/h*K)*	So (kJ/h*K)*
1	386.036	15.360,36	-5,05E+9	-5,05 E+9	-11,24	-11,24
2	198.922	9.577,79	-2,9 E+9	-2,9 E+9	-8,87	-9,15
3	203.456	6.986,67	-2,5E+9	-2,5E+9	-13,91	-13,98
4	381.502	17.951,47	-5,4E+9	-5,4E+9	-8,57	-8,68

*H, Ho: entalpía de corriente y referencia** S, So: entropía de corriente y referencia

Tabla 18.

Fracción molar de los componentes en la corriente

Corriente	Fracciones molares				
	Celulosa	Hemicelulosa	Sacarosa	Lignina	Agua
1	0,01	0,007	0,011	0,009	0,96
2	0,002	0,001	0,007	0,001	0,99
3	0,03	0,02	0,02	0,03	0,9
4	0,0008	0,0004	0,009	0,0007	0,99

Empleando la Ec.0-1 y los valores de las propiedades de las corrientes expuestas en la Tabla 18 se obtienen los valores de exergía física mostrados en la Tabla 19, para cada corriente del equipo escogido como ejemplo.

Tabla 19.

Exergía física para las corrientes del equipo M1

Corriente	H – Ho (kJ/h)	S – So (kJ/h*K)	Exergía Física
			(H-Ho)-To(S-So) (kJ/h)
1	0	0	0
2	17,7x10 ⁶	57.186,89	649.728,09
3	4,6x10 ⁶	15.285,65	42.583,66
4	12,5x10 ⁶	41.551,67	111.369,05

El cálculo de la exergía química de los componentes presentes y las corrientes se realizó teniendo en cuenta la Ec.0-2 y Ec.0-3, los valores de fracción molar indicados en la Tabla 13 y los valores de exergía química específica de los componentes involucrados, de acuerdo con lo expuesto por Pereira, (2013) y Barragán, (2014), los cuales se muestran en el Apéndice D. A continuación, en la Tabla 20 se presentan los valores de exergía química de los componentes y en la Tabla 21 el valor de la exergía química de las corrientes asociadas con el equipo seleccionado.

Tabla 20.

Exergía química de los componentes

Corriente	Componentes				
	Celulosa	Hemicelulosa	Sacarosa	Lignina	Agua
1	40.609,49	19.768,25	66.922,42	31.965,13	769,14
2	6.666,64	3.244,37	40.283,55	5.247,64	862,24
3	91.015,34	44.310,64	60.482,28	71.640,77	659,14
4	2.901,82	1.412,01	55.215,21	2.284,18	862,69

Tabla 21.

Exergía química de las corrientes

Corriente	* (kJ/h)	Exergía Química
		(kJ/h)
1	16.0034	2458186123
2	56.304	539272384
3	268.108	1773184039
4	62.676	1125124977

* $\sum$ Exergía química de los componentes en la corriente.

Los valores de exergía química calculados para los componentes y corrientes restantes del proceso son detallados en el Apéndice E.

Para obtener los valores de irreversibilidad en cada equipo fue necesario aplicar el balance exergético presentado en la Ec.0-7, la cual se ilustra a continuación. Las exergías de flujo se obtienen de las exergías físicas y químicas mostradas en la Tabla 18 y Tabla 19 y se tiene en cuenta el trabajo suministrado a los molinos

$$I_{1,2} = Ex_{corrientes,entran} - Ex_{corrientes,salen} + (Ex_Q)_{1,2} - (Ex_W)_{1,2} \quad \text{Ec. 0-4}$$

$$I_{1,2} = 3,00 \times 10^9 \text{ kJ/h} - 2,90 \times 10^9 \text{ kJ/h} + 0 - 0$$

$$I_{1,2} = 9,96 \times 10^7 \text{ kJ/h}$$

La eficiencia exergética del equipo se calcula teniendo en cuenta la ecuación 2-5 de la siguiente manera:

$$\epsilon = \frac{Ex_{corrientes,salen} + (Ex_W)_{1,2}}{Ex_{corrientes,entran} + (Ex_Q)_{1,2}} \quad \text{Ec.0-5}$$

$$\epsilon = \frac{358,46 \times 10^7 \text{ kJ/h}}{358,48 \times 10^7 \text{ kJ/h}} = 0,99 = 99 \%$$

4.3.2.1 Cálculos por etapa en el proceso: Para el cálculo de las irreversibilidades y las eficiencias de las etapas se asumió cada una de ellas como una caja negra, donde son tenidas en cuenta las exergías térmicas y de trabajo de cada uno de los equipos presentes dentro de la etapa, así como también cada una de las exergías de flujo (exergía física y química) de entrada y salida a ella, sin tener en cuenta las corrientes intermedias. A continuación, se presentan los resultados de este tipo de cálculos para cada etapa del proceso de la Tabla 22 a la Tabla 27.

a) Extracción del Jugo

La irreversibilidad de la etapa de extracción se debe al flujo de exergía asociada con la transferencia de calor para el agua de imbibición, con un 36,4 % y el restante se debe a la pérdida de exergía asociada a la separación de componentes (fibra y jugo). La eficiencia exergética fue

cuantificada teniendo en cuenta como productos el jugo extraído de la caña y el bagazo, siendo este último utilizado en el sistema de cogeneración, lo que hace que sea obtenga un valor alto para la etapa.

Tabla 22.

Análisis exergético etapa de extracción

Corriente	Flujo Másico (kg/s)	Exergía de Corriente (kJ/s)	Irreversibilidad (kJ/s)	Eficiencia
Entrada				
Caña de azúcar (E1)	107,23	682.829,48		
Agua Imbibición (E2)	34,19	2.682,5		
Salida			1.598,73	85,4
Jugo extraído (E3)	105,97	312.565,65		
Bagazo de Caña (E4)	35,45	372.686,94		

b) Clarificación

En la etapa de clarificación se observa que la irreversibilidad se asocia principalmente al calentamiento del jugo el cual aporta el 70 % de aquellas. El 30 % restante se debe a la separación del jugo con los sólidos y el tratamiento de lodos. Para la eficiencia se tomó como producto el jugo clarificado, el cual se divide entre las etapas de evaporación y fermentación. La cachaza se deja como un subproducto, pero no se toma debido a que en el diagrama propuesto no es aprovechado. Es decir, aquí el proceso es susceptible de incrementar su eficiencia en caso se encontrar una ruta de re-procesamiento de este producto.

Tabla 23.

Análisis exergético etapa de clarificación

Corriente	Flujo Másico (kg/s)	Ex. Corriente (kJ/s)	Irreversibilidad (kJ/s)	Eficiencia (%)
<i>Entrada</i>				
Jugo extraído (C1)	105,97	312.565,65		
Agua Clarificación (C2)	7,24	2.218,9		
Espuma Recirculada (C3)	1,22	20.668,83	3.412,05	86,56
Floculante + Bagacillo	2,91	5.619,43		
<i>Salida</i>				
Cachaza (C4)	5,49	42.123,75		
Jugo Clarificado (C5)	111,86	302.578,62		

c) Evaporación

En el sistema de evaporación propuesto, se identificó que la primera unidad de evaporación aporta la mayor parte de irreversibilidad con el 33,61 % del total, esto se debe al significativo cambio de temperatura. El último evaporador es el que presenta menor irreversibilidad debido a su gradiente de temperatura. La eficiencia fue calculada tomando la meladura como producto y teniendo en cuenta las condiciones de temperatura y composición de flujo se puede observar que el agua retirada en las diferentes unidades de procesamiento se podría utilizar dentro del esquema.

Tabla 24.

Análisis exergético etapa evaporación

Corriente	Flujo Másico (kg/s)	Ex. Corriente (kJ/s)	Irreversibilidad (kJ/s)	Eficiencia (%)
Entrada				
Vapor Servicio Industrial (baja)	16,66			
Jugo extraído (E1)	106,69	288.599,49		
Salida				
Vapor condensado 1 efecto (V1)	14,15	1.414,47		
Vapor condensado 2 efecto (V2)	15,35	1.400,05	5.850,08	86.69
Vapor condensado 3 efecto (V3)	16,54	1.344,77		
Vapor condensado 4 efecto (V4)	17,74	1.214,71		
Vapor condensado 4 efecto (V5)	18,52	1.062,2		
Meladura (E2)	25,03	261.479,81		

En el sistema de evaporación propuesto, se identificó que la primera unidad de evaporación aporta la mayor parte de irreversibilidad con el 33,61 % del total, esto se debe al significativo cambio de temperatura. El último evaporador es el que presenta menor irreversibilidad debido a su gradiente de temperatura. La eficiencia fue calculada tomando la meladura como producto y teniendo en cuenta las condiciones de temperatura y composición de flujo. Adicionalmente, se

puede observar, que el agua retirada en las diferentes unidades de procesamiento se podría utilizar dentro del esquema productivo.

d) Cristalización

La irreversibilidad en esta etapa se debe, principalmente, a la transferencia de calor con altos gradientes de temperatura en los tres cristalizadores principales, el consumo eléctrico asociado al funcionamiento de las centrífugas y la pérdida de exergía por los condensados obtenidos. La eficiencia se cuantifica a partir de la relación entre la meladura entrante a la etapa, el azúcar producido y las melazas utilizadas en la etapa de fermentación. A pesar de los gradientes de temperatura propios de la operación de esta etapa; su eficiencia se puede considerar alta.

Tabla 25.

Análisis exergético etapa cristalización

Corriente	Flujo Másico (kg/s)	Ex. Corriente (kJ/s)	Irreversibilidad (kJ/s)	Eficiencia (%)
Entrada				
Meladura (CR1)	22,91	239.367,58		
Salida				
Azúcar (CR2)	10,7	187.125,13	8.359,62	90
Melazas (CR3)	3,97	51.783,09		

e) Fermentación

En esta etapa, la principal causa de irreversibilidad se asocia con la transformación bioquímica de azúcar en bioetanol con un porcentaje de 95 %, y la separación del CO₂ presente en el vino, con un porcentaje del 10 % y la cantidad de agua necesaria para estabilizar la concentración de sólidos,

lo cual aporta un 5 %. La eficiencia asociada se calculó teniendo en cuenta la relación de vino con respecto a la corriente de entrada. En este caso, la reacción bioquímica reduce fuertemente la eficiencia del proceso, pero debido a su naturaleza es difícil plantear estrategias para mitigar su impacto.

Tabla 26.

Análisis exergético etapa fermentación

Corriente	Flujo Másico (kg/s)	Ex. Corriente (kJ/s)	Irreversibilidad (kJ/s)	Eficiencia (%)
Entrada				
Mezcla (F1...F4)	28,57	10.8627,94		
Agua Fermentación (F2)	4,14	209.25		
Agua de Lavado	1,35	67.63		
Salida			7.237,26	71
Vino (F3)	30,35	99.977,44		
Dióxido Carbono (F4)	3,712	1536,219		

f) Separación

La irreversibilidad en esta etapa se asocia con el consumo energético requerido por la columna desgasificadora y rectificadora, la irreversibilidad de estos equipos aporta el 76,5 % del total. A pesar de que son equipos clásicos de separación que implican fuertes procesos de calentamiento con cambio de fase, la eficiencia de la etapa es alta.

Tabla 27.

Análisis exergético etapa de separación

Corriente	Flujo Másico (kg/s)	Ex. Corriente (kW)	Irreversibilidad (kW)	Eficiencia (%)
Entrada				
Vino (D1)	30,35	99.977,44		
Vapor (D2)				
Salida				
Etanol Anhidro	2,32	68.134,05	20.480,14	58,15
Vinazas de Salida	24,73	9.178,85		
Condensado				

g) Cogeneración

La evaluación exergética para la etapa cogeneración se llevó a cabo analizando de forma individual los subsistemas de generación de vapor, potencia y la etapa global. La exergía química del bagazo E_f se tomó como base para determinar las eficiencias exergéticas de los sistemas. El cálculo de este valor se realizó mediante la Ec. 0-6.

$$E_f = f_b * e^\circ \quad \text{Ec. 0-6}$$

Donde f_b es el flujo del bagazo kg/s disponible y e° la exergía específica contabilizada en 9.889 kJ/kg. Las eficiencias exergéticas fueron calculadas a partir de las ecuaciones Ec. 0-7 y Ec. 0-8.

$$\eta_{caldera} = \frac{f_{vapor} * e_{fisica}}{E_f} \quad \text{Ec. 0-7}$$

$$\eta_{turbina} = \frac{W_{neto}}{f_{vapor} * e_{fisica}} \quad \text{Ec. 0-8}$$

Donde f_{vapor} es el flujo de vapor en kg/s y e_{fisica} la exergía física específica de flujo.

- *Generación de vapor:* La generación de vapor, tal como se muestra en la Tabla 28, presenta un alto valor de irreversibilidad que obedece, en primer lugar, a la degradación de exergía química de la materia prima (bagazo) en la reacción de combustión equivalente al 67 %. De otra parte, la exergía destruida asociada a la transferencia de calor que equivale a un 33 %.

Tabla 28

Análisis exergético caldera

Corriente	Flujo Másico (kg/s)	Exergía de Corriente (kJ/s)	Irreversibilidad (kJ/s)	Eficiencia
Entrada				
Bagazo de entrada	35,45	383.673,99		
Aire	143,06	842,01		
Salida			307.995,52	22,04
Gases de Combustión	178,52	13.489,29		
Vapor	75,77	73.583,88		

La naturaleza de la reacción de combustión produce grandes pérdidas exergéticas en la etapa que podrían paliarse un poco de acuerdo con la calidad del vapor generado a partir de la quema del bagazo. De acuerdo con Kamate (2009), la eficiencia exergética en la caldera varía entre un 21% a condiciones de temperatura de 340°C y presión de 21 bares y un 37 % a condiciones de temperatura de 545°C y presión de 110 bar.

- *Generación de Potencia:* En la Tabla 29, se presenta el valor de irreversibilidad en la turbina, la destrucción del vapor para generar trabajo y el bajo contenido de energía en el vapor agotado.

Tabla 29.

Irreversibilidades asociadas a la turbina.

Corriente	Flujo Másico (kg/s)	Exergía de Corriente (kJ/s)	Irreversibilidad (kJ/s)	Eficiencia
Entrada				
Vapor	75,77	73.583,88	26.713,52	71
Agua deaerador	1,09	143,11		
Agua condensador	1.608,73	82.540,1		
Salida				
Vapor agotado	52,94	10.500,71		
Trabajo		55.758,72		

4.3.2.2 Cálculo exergético del proceso global: La eficiencia global del proceso fue determinada en 47 % teniendo en cuenta la relación entre la exergía contenida en la caña de azúcar y los principales productos obtenidos en el esquema (bioetanol, azúcar, el vapor agotado y potencia provenientes de las turbinas), lo cual indica que, el 53 % de la exergía fue destruida en el proceso.

En este sentido, se puede observar en la Figura 16 la eficiencia y contribución de irreversibilidad para cada una de las etapas del esquema de producción dual azúcar-bioetanol en el caso bajo estudio. En donde, el sistema de cogeneración presenta el mayor valor de irreversibilidad entre las etapas del esquema evaluado, con un 51 % debido, principalmente a la degradación de exergía en la reacción de combustión, lo que conlleva a obtener el menor valor (47 %) de eficiencia en comparación con las demás etapas del proceso.

La extracción de jugo, la clarificación, evaporación y cristalización presentan valores altos de eficiencias exergéticas, más del 85 %, dado que no existen corrientes de desperdicio y sus salidas son aprovechadas en las etapas subsiguientes del proceso.

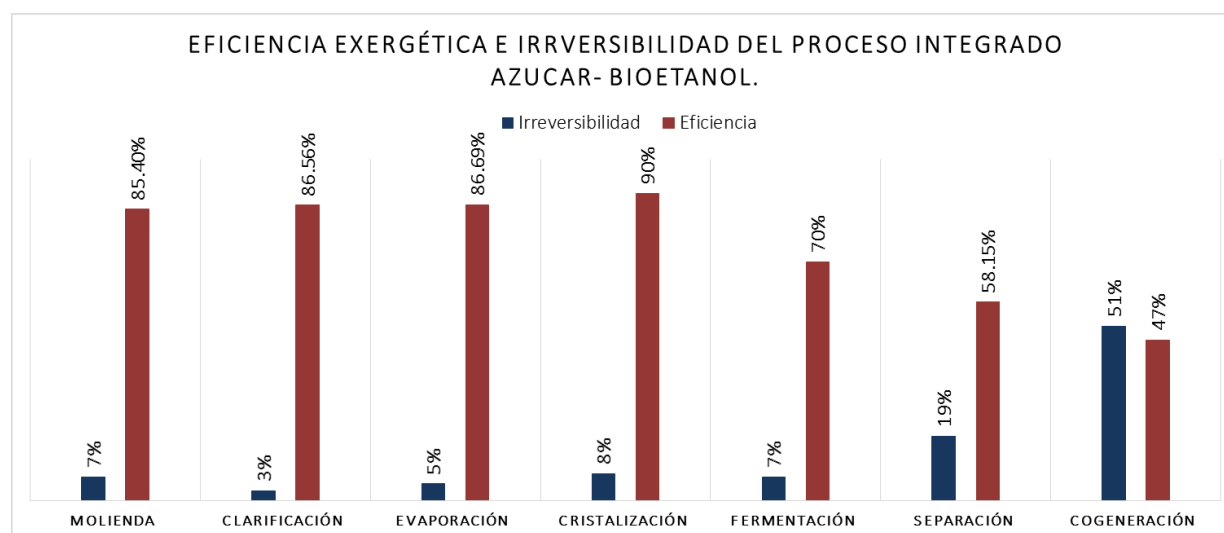


Figura 16. Eficiencia exergética de las etapas del proceso integrado azucar- bioetanol.

Los resultados obtenidos se compararon con los reportados por Ensinas, et al., (2009), quienes realizaron una evaluación exergética para un proceso dual azúcar-etanol aplicada a un caso de estudio en Brasil, donde se encontró que la evaporación presentaba la mayor eficiencia exergética del proceso (97 %) debido a que se hacía uso del agua removida como imbibición en la etapa de extracción. La etapa de que presentó menor eficiencia exergética en dicho estudio fue la fermentación (70 %), debido a que su cálculo se realizó teniendo en cuenta la cantidad de etanol presente en el vino, aunque el valor presentado por ellos es similar al calculado por el presente estudio.

4.4 Conclusiones del Capítulo

En relación con los servicios industriales, el esquema analizado para la producción dual azúcar–bioetanol, presenta un consumo de 7.859,41 kg de agua fresca/tc procesada, siendo las etapas de producción de azúcar y separación de etanol las que presentan un mayor consumo de agua de enfriamiento en sus procesos. Por otro lado, la cantidad de vapor consumida en total se cuantifica en 4.99,94 kg/tc, siendo la fermentación la etapa que presenta mayor requerimiento. Con respecto a las necesidades de potencia, se identifica a la etapa de molienda con el mayor nivel de exigencia, lo que equivale a un 78 % del total. El direccionamiento del bagazo hacia el sistema de cogeneración permite contar con una disponibilidad de 2,34 kg de vapor/kg bagazo y se genera la potencia suficiente para suplir la demanda de potencia del proceso productivo.

Dentro del esquema se identificaron corrientes intermedias disponibles como el bagazo de caña (330,64 kg bagazo/tonelada de caña) y las vinazas (103,07 kg vinaza/tonelada de caña) que pueden ser aprovechadas como materia prima e insumo dentro de los esquemas denominados de segunda

y tercera generación, respectivamente y, de paso, aumentar la producción del bioetanol reduciéndose el impacto ambiental global del proceso.

La evaluación exergética permitió identificar los puntos más importantes donde se generaban las ineficiencias termodinámicas del esquema analizado, lo que da un panorama acerca de las posibles mejoras técnicas del proceso. El 61 % de ellas fueron localizadas en el sistema de cogeneración. Para las demás etapas se identificó que las irreversibilidades estaban asociadas principalmente a las reacciones que se llevan a cabo y al consumo de servicios industriales. Debido a que la naturaleza de las reacciones químicas involucradas aún no puede cambiarse, la alternativa para mejorar la eficiencia exergética del proceso estará basada en la realización de una integración energética y másica del mismo en sí, y/o en conjunto con otros procesos productivos que utilicen corrientes no aprovechadas aún, en este esquema de procesamiento.

5. Síntesis y evaluación exergética de una ruta de procesamiento para obtener bioetanol denominado segunda generación (2G) a partir de bagazo de caña

5.1 Estado del arte

En la actualidad, las investigaciones se han direccionado a la obtención de bioetanol a partir de biomasa lignocelulósica soportados en la gran disponibilidad, bajo costo, no competencia con la cadena alimentaria y altos rendimientos en su procesamiento (da Silva, Torres Ortega, & Rong, 2016).

Los materiales lignocelulósicos están compuestos principalmente por tres polímeros: celulosa, hemicelulosa y lignina tal como se muestra en la Figura 17.

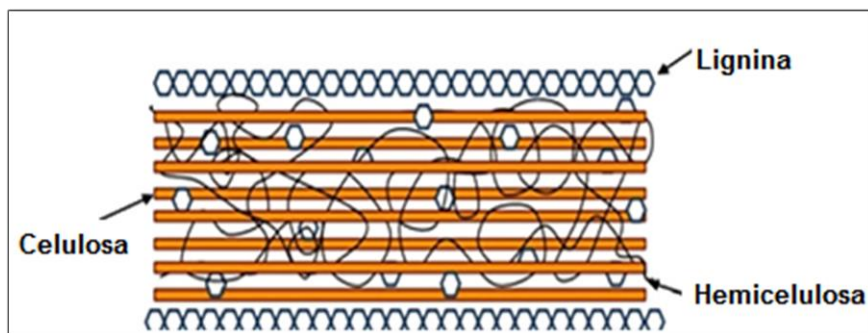


Figura 17. Estructura Biomasa Lignocelulósica. Adaptado de Haghighi Mood, S., Hossein Golfeshan, A., Tabatabaei, M., Salehi Jouzani, G., Najafi, G. H., Gholami, M., & Ardjmand, M. (2013). Lignocellulosic biomass to bioethanol, a comprehensive review with a focus on pretreatment. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 27, pp. 77–93. Disponible en: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2013.06.033>

La celulosa ($(C_6H_{10}O_5)_n$), es un polímero formado por glucosa unida por enlaces β -(1-4) glucosídicos. Su estructura principal es lineal y sus cadenas adyacentes forman estructuras cristalinas y amorfas lo cual origina dureza en el material. La celulosa representa usualmente, cerca del 40% en peso de la biomasa lignocelulósica (Candido, Godoy, & Gonçalves, 2017).

La hemicelulosa ($(C_5H_8O_4)_n$), es un heteropolímero que contiene principalmente unidades anhidro azucaradas como pentosas (xilosa y arabinosa), hexosas (glucosa, manosa y galactosa) y ácidos urónicos, enlazados entre sí por enlaces glucosídicos, formando estructuras ramificadas en general amorfas, usualmente representa el 25% de la composición de la biomasa lignocelulósica (Yuwa-Amornpitak, 2010).

La lignina ($C_9H_{10}O_2(OCH_3)_n$), es una macromolécula orgánica tridimensional formada por unidades de fenilpropano, presente en la pared. Esta sustancia, representa usualmente, del 20 al 30% de la masa total de cualquier material lignocelulósico. Es considerado como un biproducto en la industria de producción de bioetanol y es una materia prima potencial para la obtención de productos en la industria farmacéutica, cosmética, textil entre otros. Sin embargo, en la actualidad el 95 % es usado en la producción de energía a partir de cogeneración (Carvajal, Gómez, & Cardona, 2016b).

De acuerdo a información reportada en la literatura (Liu, Wang, Buyondo, Wang, & Garver, 2014), el proceso de producción de bioetanol a partir de biomasa lignocelulósica, mediante la ruta bioquímica, involucra tres etapas secuenciales como se muestra en la Figura 18 (G. Zhang & Long, 2010).

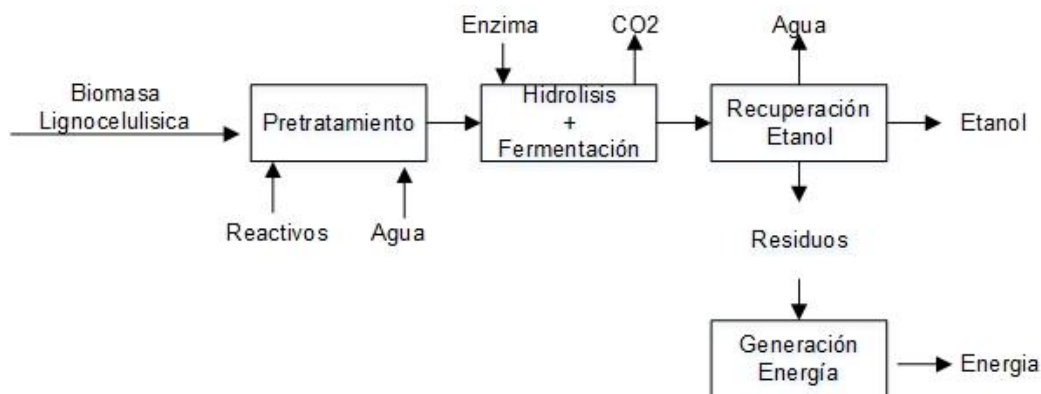


Figura 18. Esquema básico de procesamiento de biomasa para obtener Bioetanol. Adaptado de Liu, S., Wang, Y., Buyondo, J. P., Wang, Y., & Garver, M. (2014). Biochemical conversion. In P. R. Stuart & M. M. El-Halwagi (Eds.), *Integrated Biorefineries*. CRC Press. pp. 591–649. Disponible en: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-409548-9.10138-1>

5.1.1 Pretratamiento. En esta etapa, se busca incrementar el área superficial del material para aumentar la reactividad de la enzima con la celulosa, reducir la cristalinidad, deslignificar parcialmente e hidrolizar las hemicelulosas, facilitando la formación de azúcares reductores por hidrólisis (Lynd, 1996). Esta etapa representa cerca del 25 % del costo total de procesamiento (Mosier et al., 2005). Sin embargo, autores como (C. N. Hamelinck, Van Hooijdonk, & Faaij, 2005), muestran que esta etapa permite aumentar los rendimientos en la hidrólisis de celulosa de 20 % a valores mayores a 90 %.

En la actualidad se han establecido diferentes tecnologías para la etapa del pretratamiento de materiales lignocelulósicos, quienes pueden clasificarse en tres grupos: físicos, biológicos y químicos, sin embargo, ninguno se puede aplicar de forma genérica a las diferentes materias primas, lo que justifica un análisis detallado de cada tecnología (Harun & Danquah, 2011).

Las tecnologías físicas se enfocan básicamente en la disminución de tamaño y utilizan normalmente trituración mecánica y pirólisis. En la actualidad no se consideran viables a escala comercial debido a su alto consumo de energía (Wyman, 2001).

El objetivo de los pretratamientos químicos es la solubilización de la lignina, la modificación de la estructura de la celulosa, facilitando la acción de las enzimas, y la hidrólisis de la hemicelulosa. Dentro de los más discutidos se encuentran: la ozonólisis, la hidrólisis catalizada con ácido (diluido y concentrado), hidrólisis alcalina y el proceso organosolv (B. Yang & Wyman, 2007).

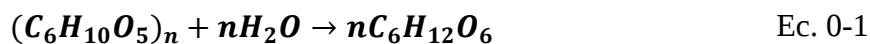
El pretratamiento biológico implica la utilización de microorganismos y enzimas para degradar la biomasa con el fin de liberar los azúcares fermentables. Esta ruta se caracteriza por presentar tanto un bajo costo de operación como requerimiento energético. Sin embargo, diversos estudios muestran rendimientos entre el 35 y el 40 % en la hidrólisis principal al utilizar este tipo de

pretratamiento. Adicionalmente, los tiempos de reacción son muy largos comparados con los pretratamientos químicos y físicos (Narayanaswamy, Dheeran, Verma, & Kumar, 2013).

Las tecnologías expuestas para el pretratamiento han sido objeto de investigación por diversos autores, teniendo en cuenta materias primas tales como: rastrojo de maíz, bagazo de caña, paja de trigo, entre otras. Los estudios están dirigidos a la evaluación de condiciones de operación, consumo de insumos químicos, hidrólisis de hemicelulosa, descristalización de la celulosa, solubilización o remoción de la lignina, eficiencia en la etapa de hidrólisis y fermentación, madurez tecnológica, entre otros (Ballesteros, Oliva, Negro, Manzanares, & Ballesteros, 2004), (C. Hamelinck, Van Hooijdonk, & Cornelis, 2003), (El-Halwagi, 2012e). En el Apéndice F se presenta en detalle las características de las tecnologías propuestas en la etapa de pretratamiento

La explosión con vapor y la hidrólisis catalizada por ácido son los métodos comúnmente utilizados como etapas de pretratamiento (Ballesteros et al., 2004). Estos procesos se caracterizan por lograr la hidrólisis de la hemicelulosa, la transformación de la lignina, e incrementar el potencial de hidrólisis de la celulosa. Los factores que afectan estos pretratamientos son el tiempo de residencia, temperatura, tamaño de astilla y contenido de la mezcla (Du et al., 2008).

5.1.2 Hidrólisis. La hidrólisis se define como el desdoblamiento de compuestos orgánicos, asociado al consumo de una o más moléculas de agua, con un rendimiento teórico de 1,11 g de glucosa/g de celulosa. La celulosa puede hidrolizarse empleando catalizadores químicos o enzimáticos y este proceso se representa mediante la Ec. 0-1(Sun & Cheng, 2002).



Actualmente, la hidrólisis enzimática ha sido identificada como una opción viable para la conversión de azúcares simples, debido al alto rendimiento y bajo impacto ambiental. Sin embargo, la viabilidad económica de esta técnica requiere el desarrollo de celulasas activas a altas temperaturas, tolerantes a bajos pH, con actividades altamente específicas y resistentes a la inhibición por glucosas. Una alternativa aprovechable para obstáculos posteriores es el uso de microorganismos capaces de la fermentación a etanol de celobiosa, un producto de la ruptura de la celulosa constituido por dos moléculas de glucosa (Y.-H. P. Zhang & Lynd, 2004).

En búsqueda de rutas tecnológicas más eficientes, se han implementado diversas estrategias que involucran integración de las etapas de sacarificación y fermentación de tipo reacción-reacción y reacción-separación. Estas estrategias han permitido obtener mejores condiciones de operación, mayor eficiencia, y menor consumo energético. Estas configuraciones se ilustran en la Figura 19 y a continuación serán discutidas en detalle.

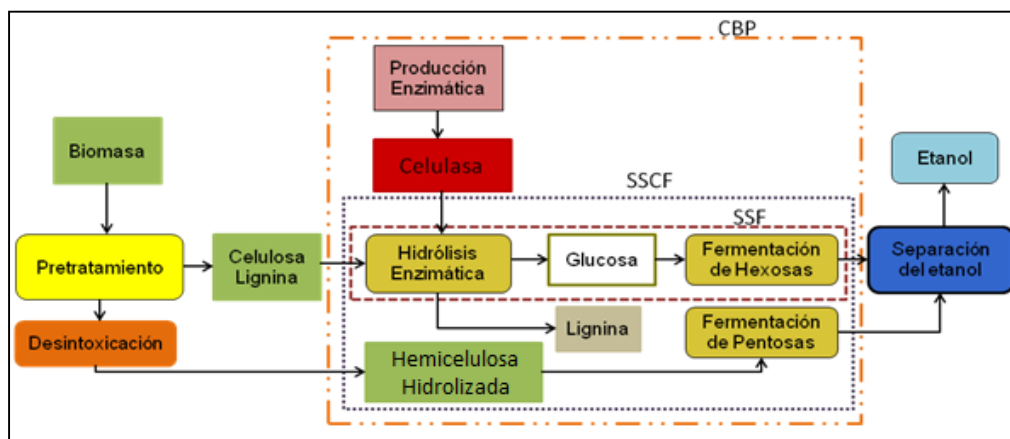


Figura 19. Estrategias para integración de las etapas de hidrólisis y sacarificación. Adaptado de Hamelinck, C. N., Van Hooijdonk, G., & Faaij, A. P. C. (2005). Ethanol from lignocellulosic biomass: Techno-economic performance in short-, middle- and long-term. Biomass and Bioenergy, 28(4), pp. 384–410. Disponible en: <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2004.09.002>

En los procesos SHF (Hidrólisis y fermentación separada), se realiza una etapa de hidrólisis y una posterior fermentación. La ventaja de separar las etapas de hidrólisis y fermentación es que ambas pueden realizarse a sus condiciones óptimas. La hidrólisis se realiza a la temperatura óptima de la enzima mientras que la fermentación a la temperatura óptima del microorganismo (Kim, Lee, & Pak, 2011). En los procesos de una etapa, la hidrólisis y la fermentación ocurren en el mismo reactor, reduciéndose la inhibición por producto final. Tiene un menor costo de inversión por ocurrir en un mismo equipo, pero posee la desventaja de necesitar diferentes condiciones óptimas de pH y temperatura, por lo que se requiere utilizar microorganismos termo-tolerantes. En este tipo de procesos, se han planteado algunas alternativas novedosas que permitirían el incremento de la velocidad de hidrólisis y la consiguiente mejora en el rendimiento global de la producción de etanol.

La sacarificación y fermentación simultánea (SSF), en la cual se emplean celulasas junto con la presencia de un microorganismo productor de etanol, tiene como ventajas que se mejora el rendimiento de la etapa debido a la remoción de la lignina que inhibe al complejo enzimático de celulosa, sin embargo, aún restan resolver algunas desventajas técnicas del método. La temperatura óptima de la SSF es alrededor de 38°C, la cual se encuentra en el rango de la temperatura óptima de la hidrólisis (45-50 °C) y la fermentación (30 °C) (Öhgren, Bura, Lesnicki, Saddler, & Zacchi, 2007).

Se han usado levaduras y bacterias termotolerantes en la SSF para aumentar la temperatura cerca del valor óptimo de la hidrólisis. Kadam & Schmidt (1997) determinaron que una levadura termotolerante (*Cándida ácido thermophilum*), producía el 80 % en peso del rendimiento de etanol teórico a 40 °C usando abedul pretratado con ácido diluido como sustrato (DOE 2003). Las experiencias llevadas a cabo con esta configuración para materiales lignocelulósicos, muestran la

disminución en el tiempo de conversión de celulosa a bioetanol que van desde 14 días hasta 3-7 días (Shao, Lynd, & Wyman, 2009) (Spatari, Bagley, & MacLean, 2010).

De acuerdo, con lo expuesto existe un gran número de posibles combinaciones tecnológicas para la producción de bioetanol a partir de biomasa lignocelulósica, donde la mayoría de estudios publicados en el marco de síntesis para una ruta de procesamiento, se orientan en el diseño conceptual de una topología fija (Scott, Venturini, Aroca, & Conejeros, 2013a).

Por otro lado, la síntesis de procesos por programación matemática, es una herramienta sistemática, en donde a partir de algoritmos de optimización se pueden identificar equipos, flujos, condiciones de operación e interconexiones óptimas que permiten elaborar un diagrama de proceso. En esta sección se empleará la programación matemática para realizar la síntesis de un esquema de procesamiento de bioetanol lignocelulósico. La fundamentación teórica se presenta a continuación.

5.2 Generalidades de la Síntesis de Procesos por Programación Matemática

5.2.1 Generación de la Superestructura. Es un espacio, en donde se propone un número finito de unidades de procesamiento junto con sus posibles interconexiones. El diseño de una superestructura se puede llevar a cabo por tres etapas tal como se muestra en la Figura 20.

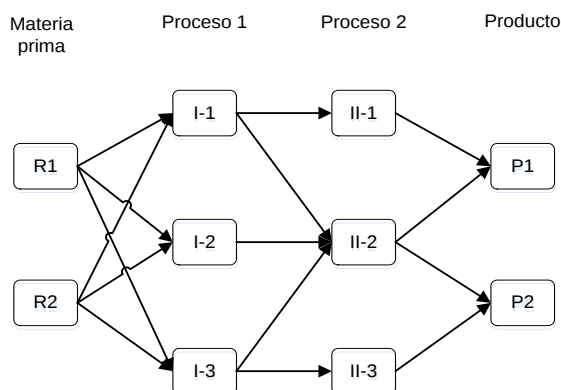


Figura 20. Representación genérica de una Superestructura.

En la primera etapa (columna I) se realiza la selección de las posibles materias primas. En la segunda etapa (columna II y III), se presentan los procesos necesarios para la transformación de las materias primas en productos estos pueden involucrar reacciones, separaciones entre otros y en la tercera etapa (columna IV) se incluyen los productos que se puedan obtener.

Para la construcción de una superestructura se han identificado tres formas: colección alternativa, síntesis combinatoria y síntesis basada en visión. En la superestructura de colección alternativa las configuraciones de proceso listadas han sido probadas previamente, lo que implica que la solución no es innovadora, pero si confiable para su aplicación. La superestructura de síntesis combinatoria se genera a partir de una lista de materias primas y productos principales incluyendo todas las posibles conexiones entre ellos. Debido al amplio espacio resultante, esta opción no resulta viable en problemas grandes y complejos. La superestructura de visión emplea un método algorítmico que permite crear soluciones innovadoras y al tiempo excluir aquellas que no son convenientes con base en los conocimientos disponibles. Esta estrategia no tiene mucha aplicación cuando se trata de nuevos procesos.

5.2.1.1 Formulación del Modelo Matemático: En el segundo paso, el problema de diseño se presenta como un problema de optimización matemática en donde se identifican dos elementos principales: a) Función objetivo b) Las restricciones y las variables.

a) Función Objetivo

La formulación de la función objetivo es una de las principales etapas del ejercicio de optimización, debido a que es la representación matemática del objetivo planteado. En la industria química, ésta función se expresa en unidades de dinero dado que el objetivo es minimizar costos o maximizar ganancias sujetas a una variedad de restricciones (Edgar et al., 2001).

b) Variables y Restricciones

Las variables representan las decisiones que se pueden tomar para afectar el valor de la función objetivo, mientras que las restricciones, aplicadas a procesos construyen los balances de masa y energía, así como las leyes termodinámicas y demás limitaciones fenomenológicas del mundo físico (Ravindran, Ragsdell, & Reklaitis, 2006).

5.2.1.2 Solución del Modelo Matemático: Una vez establecido el modelo matemático, se debe aplicar un algoritmo de optimización, el cual se puede seleccionar teniendo en cuenta tres elementos: la función objetivo, la naturaleza de las restricciones y el tipo y número de variables dependientes e independientes. Es así como, el problema de optimización se puede clasificar de acuerdo con el tipo de variables y de solución. En términos de variables, se pueden usar continuas y discretas y, en cuanto al tipo de soluciones que se busquen generar el problema puede ser global o local. Dentro de las variables continuas se habla de la programación lineal y la programación no

lineal (LP y NLP, por sus siglas en ingles respectivamente). Los problemas NLP pueden a su vez clasificarse en programación cuadrática y semi-infinita, ésta última puede tener problemas tipo convexo y no convexo. Dentro de las variables discretas se distinguen dos tipos programación: la mixta entera lineal y la mixta entera no lineal (MILP y MINLP, por sus siglas en ingles) (Alotaibi, 2005).

Para resolver problemas de optimización existen diversas herramientas computacionales (LINDO, EMSO, MATLAB, MINOPT, GAMS, etc.) que incluyen distintos métodos numéricos para la solución de dichos modelos. Estos comprenden los métodos de simplex, punto interior, barrera, gradiente búsqueda aleatoria, ramificación y acotación, aproximación exterior, entre otros que se usan de acuerdo a características específicas del modelo de optimización a solucionar.

Particularmente, el software GAMS (General Algebraic Modeling System) consiste en un compilador y un conjunto de algoritmos de alto rendimiento aplicados a la solución de problemas de optimización y modelamiento matemático complejos y de gran escala (Escobar & Trierweiler, 2013). Entre sus algoritmos de solución se encuentra BARON, que es la sigla en inglés de Branch-And-Reduce Optimization Navigator, es decir, que para obtener la solución global de problemas no lineales (NLP) y problemas mixto-enteros no lineales (MINLP) el cual usa la metodología de ramificación y reducción (Sahinidis, 2015).

Diversos aportes sobre la aplicación de ésta metodología en la obtención de bioetanol han sido publicados. Es así como Martin *et al.*, (2011), plantean un problema de optimización para la síntesis de una ruta de procesamiento de bioetanol, a partir de procesos termoquímicos (vía gasificación) minimizando el uso de energía, donde el modelo matemático propuesto fue MINLP y la solución óptima incluye una gasificación directa seguida de reformado con vapor, eliminación del exceso de hidrógeno y síntesis catalítica.

De otra parte, Kerron *et al.*, (2013) elaboraron una síntesis por programación matemática para identificar la capacidad óptima de una planta de producción de bioetanol a partir de diferentes materias primas, utilizando como criterio de optimización el mínimo precio de etanol. El modelo matemático fue MINLP y se utilizó el software Lingo para su solución. El resultado de este estudio indicó que la ruta óptima involucra como materia prima rastrojo de maíz, usando el pretratamiento AFEX y lográndose un mínimo precio de etanol de \$ 1,96/gal con una capacidad de planta de 2.788 Mt/día.

Por su parte, Scott *et al.*, (2013) plantearon una síntesis para el diseño conceptual de una ruta de procesamiento de etanol, utilizando como materia prima *Eucalyptus globulus*, los criterios de evaluación empleados fueron el costo de capital, el costo de operación, el rendimiento y la disponibilidad de información. El planteamiento matemático fue resuelto mediante un modelo MILP y como principal resultado se obtuvo que el costo de producción no necesariamente disminuye al aumentar el rendimiento (Scott, Venturini, Aroca, & Conejeros, 2013b).

Giuliano, Cerulli, Poletto, Raiconi, & Barletta, (2014) proponen una síntesis para la generación de un esquema conceptual de biorrefinería a partir de materiales lignocelulósicos, empleando procesos bioquímicos y termoquímicos. La función objetivo estuvo basada en aspectos económicos.

Cheali *et al.*, (2015), proponen una metodología de síntesis bajo el concepto de biorrefinería en donde se produce bioetanol y productos de alto valor agregado, empleando operaciones catalíticas. El problema matemático planteado se evalúa con respecto a los objetivos económicos y de sostenibilidad; donde se usa como herramienta de evaluación un enfoque de síntesis de procesos basados en la superestructura en condiciones de incertidumbre integrado con un método de evaluación de la sostenibilidad.

En esta sección se presentan los resultados de la optimización de una super estructura que considera el bagazo de caña como materia prima y el bioetanol como producto principal, teniendo en cuenta en la función objetivo criterios económicos. Una vez resuelto el problema de síntesis se realizó un análisis exergético sobre la ruta seleccionada, con el propósito de identificar las eficiencias e irreversibilidades en las etapas que lo componen. A continuación, se presenta la metodología y los resultados obtenidos.

5.3 Metodología

5.3.1 Síntesis de la ruta de procesamiento. El problema de síntesis se abordó teniendo en cuenta la metodología planteada por Bao, Ng, Tay, Jiménez-Gutiérrez, & El-Halwagi (2011) y Grossman (1999). En esta metodología se distinguen tres etapas, las cuales fueron explicadas en el capítulo 1. Generalidades.

5.3.1.1 Planteamiento de la Superestructura:

a) **Definición del Objetivo:** La situación a resolver se definió de la siguiente forma: a partir del bagazo de caña como materia prima y el bioetanol como producto principal, dentro de un espacio definido, se busca sintetizar un esquema conceptual de procesamiento mediante procesos bioquímicos teniendo en cuenta criterios técnicos y económicos. Lo anterior, mediante modelos de tipo agregado partiendo de criterios técnicos (rendimiento) y económicos (costos operativos y costos de inversión inicial).

b) **Definición de Materias primas y Productos:** Como estrategia de análisis y de acuerdo con Bao *et al.*, (2011), la materia prima se identificó como un conjunto de especies químicas representado por los principales componentes (celulosa, hemicelulosa y lignina). Los compuestos intermedios y productos, también se identificaron como especies químicas (etanol y xilosa).

c) **Identificación de Tecnologías:** En cada etapa de procesamiento se identificaron diferentes alternativas tecnológicas. Cada una fue analizada como un bloque de conversión en donde se cuantificaron flujos de entrada y salida de corrientes principales y secundarias. Parámetros como el rendimiento, el coeficiente de separación y otros parámetros específicos fueron empleados para caracterizar las diferentes tecnologías. Dentro de la corriente secundaria se cuantificaron los servicios industriales y los reactivos químicos empleados.

De forma general, la conversión se usó a través de factores de rendimiento y el costo de inversión fue calculado teniendo en cuenta la metodología planteada por Peters & Timmerhaus, (1991).

5.3.1.2 Formulación del Modelo Matemático: El modelo matemático se formuló a partir de balances de masa aplicados a dos sistemas definidos: el bloque y la conexión entre bloques. Con el propósito de evitar las restricciones de tipo bilineal (Flujo*Composición), se planteó un balance molar por componente (Rizwan *et al* 2015). Adicionalmente, se propusieron restricciones de flujo (para evitar la asignación de flujos a bloques no seleccionados) y de selección (a partir de variables binarias para limitar la cantidad de bloques elegibles en cada etapa).

La función objetivo construida se basó en las consideraciones económicas de El-Halwagi (2012) en las que se sugiere la consideración del valor del dinero en el tiempo. Para esto se define un periodo de evaluación para el diseño, de N años, amortizando en este la inversión inicial.

5.3.1.3 Solución del Modelo Matemático: El modelo de optimización se formuló como un problema mixto entero no lineal (MINLP) y se utilizó para resolverlo, el software GAMS versión 24.4.6 para un sistema de 32 bits con Windows 7, procesador Intel Core I3 y una RAM de 4Gb. Se usó el algoritmo BARÓN y el complemento GDXXRW, para la entrada de datos. El tiempo total de corrida fue de aproximadamente 4 minutos y 30 segundos.

5.3.2 Análisis Exergético. La evaluación exergética se realizó a la ruta de procesamiento sintetizada, empleando la metodología descrita en el apartado 0 *Exergía*.

- **Descripción del sistema:** La base de cálculo usada fue de 128 t bagazo/h, teniendo en cuenta la disponibilidad del esquema descrito en el capítulo 4. *4. Evaluación exergética del proceso de obtención de bioetanol denominado primera generación (1G) (caso colombiano)*. Las condiciones de operación, así como las relaciones de flujo reactivo/producto y rendimiento fueron tomados de acuerdo con información reportada en la literatura (Pereira, 2013 y Barragán, 2014). El esquema del proceso se dividió en cuatro volúmenes de control de acuerdo con las principales etapas de procesamiento: pretratamiento, hidrólisis- fermentación y separación.

- **Simulación del Proceso:** La simulación se llevó a cabo en el software Aspen Plus v.8.6 (Aspen Technology, 2014) en estado estable, utilizando reactores de conversión según el caso y equipos flash para la separación de corrientes. El método termodinámico utilizado para el cálculo de los coeficientes de actividad en la fase líquida fue el NRTL (Non-Random Two Liquid), debido a la necesidad de realizar destilaciones de etanol y manejar gases disueltos, además por representar las mejores estimaciones del sistema simulado (Dias *et al.*, 2009).

5.3.3 Evaluación exergética. Para la evaluación exergética se realizaron balances de exergía en cada volumen de control con el propósito de contabilizar la exergía de flujo (química y física), así como los aportes de exergía por flujo de calor y trabajo. Por otro lado, se realizó el cálculo de las irreversibilidades y la eficiencia exergética teniendo en cuenta las ecuaciones propuestas en el capítulo 1.

5.4 Resultados y Análisis

5.4.1 Generación de la superestructura. Para la generación de la superestructura se tuvieron en cuenta los compuestos claves asociados con la materia prima, los reactivos empleados en las tecnologías de procesamiento, los compuestos intermedios obtenidos y el principal producto como se resume en la Tabla 30.

Tabla 30.

Parámetros tenidos en cuenta para la generación de la superestructura

Materias Primas	Reactivos	C. Intermedios	Productos
Celulosa	Ac. Sulfúrico	Xilosa	Etanol
Hemicelulosa	Hidróxido de Sodio	Glucosa	
Lignina	Agua (Líquida)	Lignina**	
	Agua (Vapor)	Celulosa**	
	Etanol	Hemicelulosa **	

Por otro lado, se consideraron las tecnologías en cada etapa de procesamiento y para esto en primera instancia se realizó una elección preliminar de las tecnologías de pretratamiento teniendo en cuenta la disponibilidad de información, aplicabilidad a la materia prima (Bagazo de caña) y los parámetros de rendimiento. En cuanto a la hidrólisis y fermentación, se eligieron las configuraciones SHF, SSF y SSCF para el análisis. Para la etapa separación se tuvieron en cuenta la destilación extractiva, azeotrópica y los tamices moleculares. Las condiciones de operación y para cada tecnología considerada en la superestructura se presentan en la Tabla 31 y los costos fijos y operacionales se presentan en la Tabla 32. Por último, en la Figura 21, se presenta la superestructura propuesta para la síntesis de procesos.

Tabla 31.

Condiciones de operación para las técnicas incluidas en la superestructura.

Parámetros Tecnologías	Carga de Sólidos (%)	Hidrólisis Celulosa (%)	Hidrólisis Hemicelulosa (%)	Solubilización lignina	Referencia
Hidrólisis Básica (10% NaOH)	5	15	46	60	Gao et al. 2013
Agua Caliente	13	5	86	30	Zhuang et al.2016
Hidrólisis Ácido Diluido (0,5%H ₂ SO ₄)	10	6	90	5	Zongyuan et al 2016
Organosolv	5	12	45	86	Mesa et al 2011
Explosión con Vapor (2 % H ₂ SO ₄)	13	4	70	30	Rocha et al 2012

Tabla 32.

Costos fijos y operacionales.

Tecnología	Costos	Costo de equipo US\$	Costo Operativo US\$	Costo de Energía US\$/KWH
Hidrólisis Básica (10% NaOH)		25.930	27.326	20,42
Agua Caliente		95.970	27.326	124,15
Hidrólisis Ácido Diluido (0,5%H ₂ SO ₄)		25.930	27.326	33,65
Organosolv		47.358	27.804	26,4
Explosión con Vapor		56.519	27.804	10,1

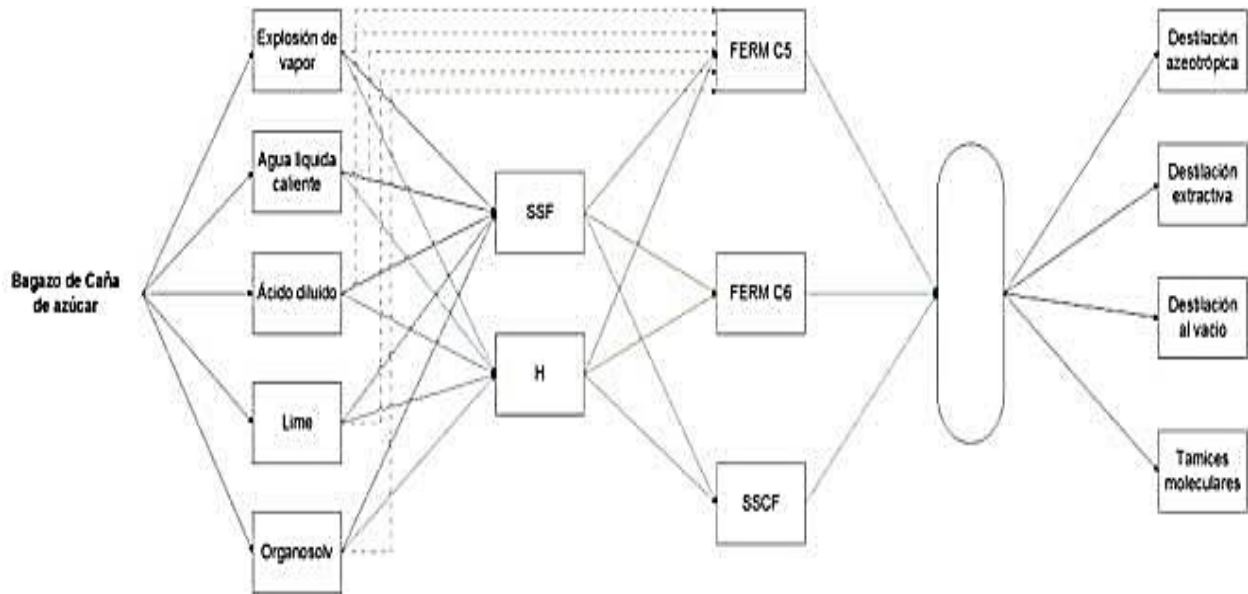


Figura 21. Esquema superestructura.

5.4.2 Formulación Matemática

5.4.2.1 Conexión entre bloques: Los balances molares por componente en cada etapa que relacionan los flujos de bloques entre sí se representan en la Ec. 0-2.

$$\sum_1^{K_i} mfin_k^C = \sum_1^{K(i-1)} mfoutP_k^C, \forall C \cup \forall i > 1 \quad \text{Ec. 0-2}$$

Para el flujo de materia prima y el flujo de entrada en la etapa inicial, se tiene una forma ligeramente diferente, como se muestra en la Ec. 0-3.

$$F_{raw} * Cm_c = \sum_1^{K1} mfin_k^C * Pm_c, \forall C \cup \forall K1 \quad \text{Ec. 0-3}$$

5.4.2.2 Bloque: Mediante balances molares por componente se relaciona el flujo de salida total con el flujo de la entrada (principal y lateral) y las reacciones/transformaciones que tengan lugar en un bloque determinado, según se muestra en la Ec. 0-4.

$$mfoutTot_k^C = mfin_K^C + mfinex_K^C + rxn_K^C, \quad \forall K \cup \forall C \quad \text{Ec. 0-4}$$

Por otro lado, la Ec. 0-5 define la cantidad generada o consumida de un compuesto en una reacción específica, donde X es la coordenada de reacción definida como una variable continua positiva y B es el parámetro binario que determina si se lleva a cabo o no dicha reacción. Puesto que, múltiples reacciones pueden ocurrir en un bloque, involucrando al mismo compuesto, la Ec. 0-6 relaciona la cantidad de compuesto generado/consumido en cada reacción que tenga lugar en el bloque ($rxnP$) o cantidad reaccionante parcial, con la cantidad generada/consumida Total (rxn) o cantidad reaccionante, la cual si se incluye en el balance del compuesto para el bloque en particular.

Las Ec. 0-7 y Ec. 0-8 permiten controlar la fracción de los flujos molares que siguen en la corriente de la red de bloques, flujo principal, y la que se desvía y sale de la misma (saliendo permanentemente de dicha red, o estableciendo una conexión especial con otro bloque).

$$rxnP_K^{C,R} = X_K^R * coef_R^C * B_K^R, \forall K \cup \forall C \cup \forall R \quad \text{Ec. 0-5}$$

$$rxn_K^C = \sum_1^R rxnP_K^{C,r}, \forall K \cup \forall C \quad \text{Ec. 0-6}$$

$$mfoutP_k^C = mfoutTot_k^C * Split_k^C, \forall K \cup \forall C \quad \text{Ec. 0-7}$$

$$mfoutTot_k^C = mfoutP_k^C + mfoutS_k^C \quad \forall K \cup \forall C \quad \text{Ec. 0-8}$$

5.4.2.3 Conversión a flujo másico: La Ec. 0-9 incluye variables más generales como los flujos totales de entrada y salida de los bloques en base másica, simplificando la formulación de las restricciones de existencia y facilitando la lectura de los resultados arrojados por el modelo. Cada una estas ecuaciones, utiliza los pesos moleculares (Pm) para convertir los flujos existentes a másicos y luego los suma para consolidar corrientes másicas totales en cada bloque. Obsérvese que la forma de la ecuación es la misma para los 5 tipos de flujos.

$$F()_K = \sum_1^c mf()_K^c * Pm^c, \forall K \text{ y donde } () \in \{in, inex, outP, outS, outTot\} \quad \text{Ec. 0-9}$$

5.4.5.4 Otras Restricciones

a) Con respecto al flujo

Definidos los flujos totales como variables positivas. Se formula la Ec. 0-10, en donde se incluye un valor suficientemente alto como parámetro límite superior para evitar la asignación de flujos a bloques no seleccionados.

La Ec. 0-11, garantiza que no haya entradas adicionales a los bloques seleccionados. Las especificaciones de dicha corriente también deberán ser definidas por restricciones particulares de acuerdo con el caso de aplicación. La Ec. 0-12 limita la extensión que una reacción dada puede alcanzar en un bloque específico, el límite usado ($XLim_K^R$) es un parámetro del bloque.

$$F_K \leq F^{up} * Y_K \quad \text{Ec. 0-10}$$

$$Finex_K = 0, \forall K \neq K \text{ donde se implemente corriente lateral} \quad \text{Ec. 0-11}$$

$$X_K^R \leq XLim_K^R \quad \text{Ec. 0-12}$$

b) De selección

Utilizando las variables binarias de existencia de bloque, se proponen restricciones que limiten a un número determinado la cantidad de bloques elegibles en cada etapa.

Mediante la Ec. 0-13 se realiza la selección de tecnologías por etapa. Las Ec. 0-14 y Ec. 0-15 expresan codependencia entre las diferentes tecnologías, es decir, fuerzan la existencia de sólo uno de los bloques (Ec. 0-14), o aseguran la existencia de un determinado bloque j, si otro bloque, i, es seleccionado (Ec. 0-15).

$$\sum_{K_i} Y_{K_i} = \# \text{ máximo de tecnologías a seleccionar en el bloque } i. \quad \text{Ec. 0-13}$$

$$Y_i + Y_j \leq 1 \quad \forall i \neq j \quad \text{Ec. 0-14}$$

$$Y_j \geq Y_i - Y_j, \forall i \neq j \quad \text{Ec. 0-15}$$

5.4.5.5 Función Objetivo: La función objetivo construida, Ec. 0-16, se basó en las consideraciones económicas de El-Halwagi, (2012). Para esto se define un periodo de evaluación para el diseño, de N años, amortizando en este la inversión inicial.

Las Ec. 0-17 a Ec. 0-20 se usan exclusivamente para la función objetivo. Los dos primeros términos son los flujos de capital que incluyen amortización de costo fijo inicial. El código del problema de programación matemática se muestra en el Apéndice G.

$$\begin{aligned}
 Profit = & \left[8000 * (Inc - Cflux) - CopTot - \frac{Init}{2} \right] * \left(\frac{1}{(1 + Tr)} \right) \quad \text{Ec. 0-16} \\
 & + \left[8000 * (Inc - Cflux) - CopTot - \frac{Init}{2} \right] * \left(\frac{1}{(1+Tr)^2} \right) \\
 & + [8000 * (Inc - Cflux) - CopTot] * \left(\frac{(1+Tr)^N - 1}{Tr * (1+Tr)^N} \right) \quad \forall N > 2
 \end{aligned}$$

$$Cflux = \sum_1^K \sum_1^C mfinex_k^c * Pm_c * P_c + Cf^{raw} * F^{raw} \quad \text{Ec. 0-17}$$

$$CopTot = \sum_1^K Cop_k * Y_k \quad \text{Ec. 0-18}$$

$$Init = \sum_1^K Cfix_k * Y_k \quad \text{Ec. 0-19}$$

$$Inc = \sum_{Kn} (mfout_{kn}^{prod} * Pm_{prod} * P_{prod}) \quad \text{Ec. 0-20}$$

5.4.5.6 Solución del Problema de Optimización: La estrategia de síntesis de procesos aplicando optimización matemática, permitió la definición de la ruta de procesamiento mostrada en la Figura 22, considerando factores económicos (costos fijos y operativos) con restricciones tecnológicas, de composición y de flujo de ingreso del bagazo.

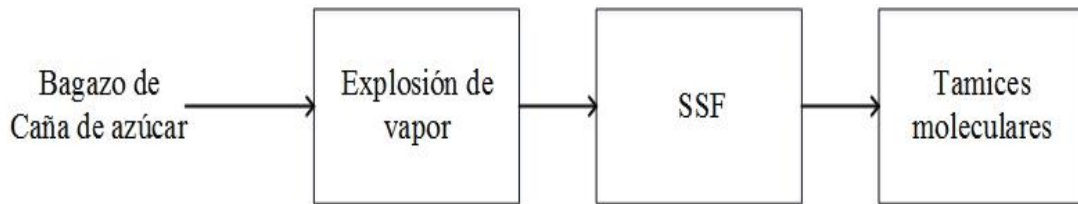


Figura 22. Ruta de procesamiento obtenida por programación matemática.

5.4.3 Evaluación exergética

5.4.3.1 Simulación del esquema de procesamiento: Luego de obtenida la ruta de procesamiento, ésta se simula en Aspen Plus con el propósito de contar con los balances de masa y energía de cada etapa del proceso y con base en ello completar la evaluación exergética. Estos resultados se muestran a continuación.

a) Pretratamiento y Neutralización

Tal como se muestra en la Figura 23, el principal equipo es un reactor estequiométrico en donde se llevan a cabo las reacciones que se muestran a continuación. Los rendimientos fueron tomados de acuerdo a lo reportado por (Rudolf, Baudel, Zach, Hahn-Hagerdal, & Liden, 2008).

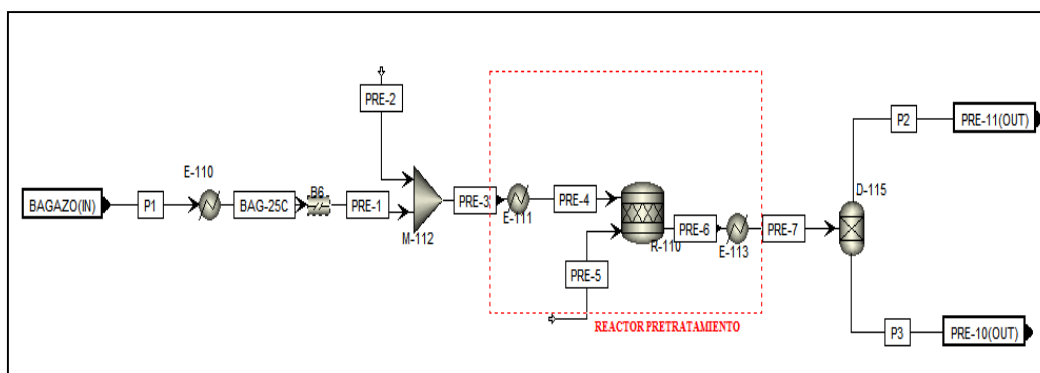
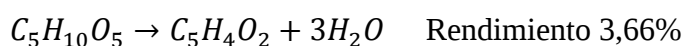
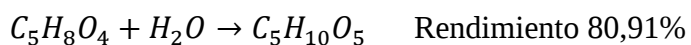
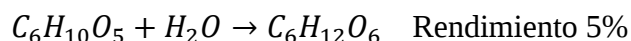


Figura 23. Esquema pretratamiento explosión de vapor.





La presurización del reactor se simuló utilizando vapor saturado a 190°C y 12,36 atm (PR2). También se utilizó ácido sulfúrico como catalizador a una concentración del 2 % m/m según lo reportado por (Rudolf et al., 2008).

En la Tabla 33 se presentan las principales características de las corrientes de entrada y salida en la etapa de pretratamiento, en donde P1 hace referencia a la cantidad de bagazo ingresado, P2 es la corriente líquida y P3 es la corriente sólida compuesta principalmente por celulosa y lignina.

Tabla 33

Principales parámetros corrientes pretratamiento.

Corrientes	P1	P2	P3
Temperatura °C	25	167	167
Flujo kg/h	127.640	119.636	44.469,3
Composición de Flujo (%m/m)			
Agua (MIXED)	54,17	86,3	-
Xilosa (MIXED)	-	8,63	-
Celulosa (CIPSD)	21,4	-	58,3
Hemicelulosa (CIPSD)	10,23	-	5,6
Lignina (CIPSD)	12,5	-	36,05
Otros	1,7	-	-

La corriente denominada P3, se direcciona a la etapa de hidrólisis principal, mientras que la corriente P2, que contiene xilosa, ácido acético, y furfural se direcciona a una etapa de neutralización, tal como se muestra en la Figura 24.

La etapa de neutralización (Ec. 0-9) se simula mediante un reactor estequiométrico. En la reacción se utiliza hidróxido de calcio a una temperatura de 50°C (Hamelinck et al., 2005; Wooley et al, 1999) y la separación de los componentes se propone por medio de un filtro de tambor (Wooley et al, 1999). Por otro lado, para la remoción de furfural se realizó una extracción con éter (Sánchez & Cardona, 2008) la cual es simulada por medio de un separador flash.

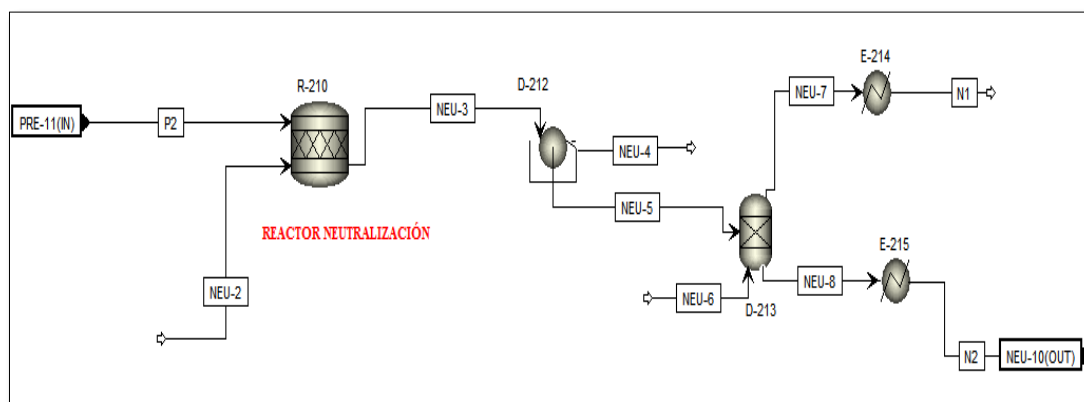


Figura 24. Esquema etapa neutralización.

De acuerdo con la Tabla 34, se puede observar una de las corrientes resultantes de la etapa de neutralización, es rica en xilosa quien puede ser fermentada para la obtención de bioetanol. Sin embargo, debido a que no se puede utilizar el microorganismo empleado convencionalmente en la fermentación alcohólica de los azúcares C_6 (*Saccharomyces cerevisiae*) y existe incertidumbre a nivel industrial sobre las condiciones de operación y rendimiento, se plantea dejar la corriente como insumo para procesos como obtención de xilitol o biodigestión anaerobia.

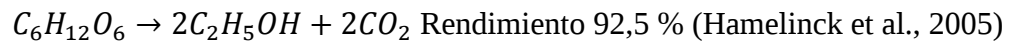
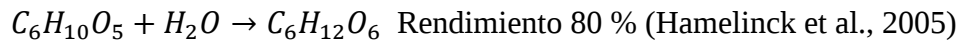
Tabla 34.

Parámetros corrientes principales etapa neutralización.

Corrientes	P2	N1	N2
Temperatura °C	50	25	30
Flujo (kg/h)	209.366	5.796,4	205.932
Agua (MIXED)	92,5	33,5	93,3
Xilosa (MIXED)	5	1,8	5
Ácido Acético (MIXED)	-	21,6	-
Furfural (MIXED)	-	4,8	-
Éter (MIXED)	-	38,3	-
Otros	2,5	-	1,7

b) Hidrólisis y Fermentación Simultánea (SSF)

La tecnología SSF propone la integración de las reacciones para la hidrólisis de la celulosa y la fermentación de la glucosa como se presentan a continuación:



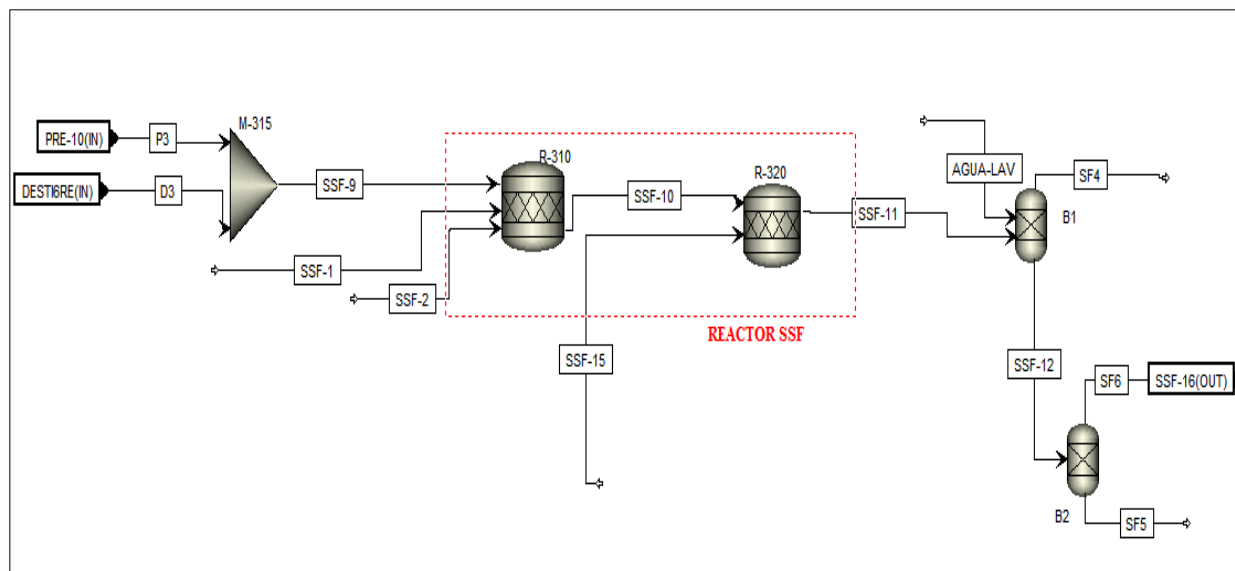


Figura 25. Esquema configuracion SSF.

En la Figura 25, se presenta la configuración propuesta que incluye dos reactores estequiométricos para simular la hidrólisis y la fermentación y, las diferentes separaciones se realizan por medio de separadores flash. Las condiciones de temperatura, carga de sólidos y cantidad de enzimas usadas fueron: 38 °C, 10 % y 20 FPU/g celulosa (FPU es la sigla de filter paper units), respectivamente (Ojeda et al., 2011). Los valores de flujo másico y temperatura de las principales corrientes de la etapa se muestran en la Tabla 35.

Tabla 35

Condiciones para las corrientes principales de la etapa SSF.

Corrientes	P3	D3	SF4	SF5	SF6
Temperatura (°C)	50	30	37,8	37,8	37,8
Flujo (kg/h)	44.469,27	172.445	31.009,7	104.238	35.9416
Agua (MIXED)	-	98,38	65,9	41,88	96

Tabla 35 Continuación.

Corrientes	P3	D3	SF4	SF5	SF6
CO ₂ (MIXED)	-	-	33,8	-	-
Etanol (MIXED)	-	-	-	-	3
Celulosa (CIPSD)	58,34	-	-	5	-
Hemicelulosa (CIPSD)	5,61	-	-	2,4	-
Lignina (CIPSD)	36,05	-	-	15,4	-
Otros		1,62	0,3	35,32	1

c) Separación

La etapa de separación fue configurada del mismo modo como se propuso en el diagrama para etanol de primera generación y se presenta Figura 26.

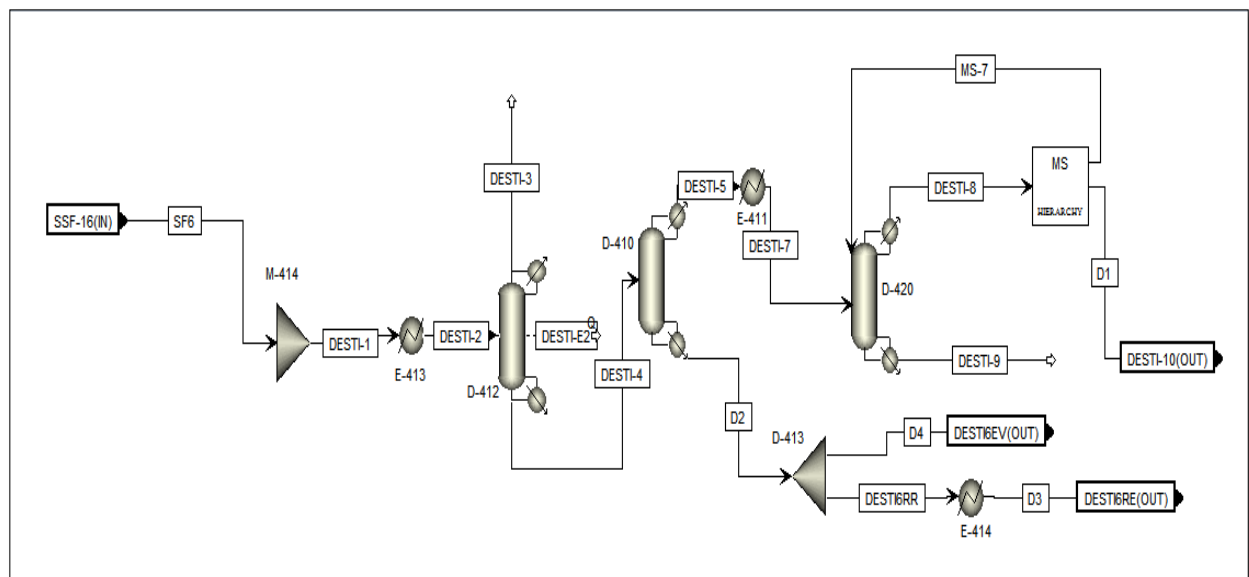


Figura 26. Esquema etapa separación.

En esta etapa se consideran 3 corrientes principales del proceso cuyos parámetros se presentan en la Tabla 36. Vale la pena resaltar que la razón de etanol obtenido/materia prima ingresada es el doble de lo obtenido en el esquema de primera generación.

Tabla 36.

Parámetros corrientes principales separación.

Corriente	SF6	D1	D2
Temperatura (°C)	37,8	25	116,9
Flujo (Kg/h)	359.416	10.273,3	246.349
<i>Composición %(m/m)</i>			
Agua (MIXED)*	96	0,2	98,38
Etanol (MIXED)*	3	99,8	
Otros	1		1,62

5.4.3.2 Análisis exergético: A continuación, se presentan los resultados del análisis exergético para cada etapa del esquema de producción de bioetanol a partir de bagazo de caña de azúcar. La Tabla 37 muestra las exergías químicas específicas de los principales compuestos que intervienen en el análisis.

Tabla 37.

Exergías químicas específicas de los principales compuestos.

Corriente	Flujo Másico (kg/h)	Ex. Corriente (kJ/s)	Irreversibilidad (kJ/s)	Eficiencia (%)
<i>Entrada</i>				
P1	127.640	372.687,05	39.280,18	74.7

Tabla 37. *Continuación.*

Corriente	Flujo Másico (kg/h)	Ex. Corriente (kJ/s)	Irreversibilidad (kJ/s)	Eficiencia (%)
<i>Entrada</i>				
PR2	13.388,8	252,14	39.280,18	74.7
PR5	112.806	29.366,16		
<i>Salida</i>				
P2	209.366	62.245,19	39.280,18	74.7
P3	44.469,27	291.351,96		

a) Pretratamiento y neutralización

Tal como se muestra en la Tabla 37. La eficiencia de la etapa fue 74,7%. Este valor se obtiene teniendo en cuenta la relación entre las corrientes de producto (xilosa, furfural, celulosa y lignina) y la corriente de bagazo alimentada. Éste valor indica que el 25,3% de la exergía ingresada fue destruida debido a las reacciones de hidrólisis asociadas con la conversión de hemicelulosa a xilosa y a la reacción de neutralización.

El valor de eficiencia exergética, reportado en este análisis es bajo comparado con los resultados obtenidos previamente por Ojeda *et al.*, (2011) quienes evaluaron diferentes tecnologías de pretratamiento reportando para la explosión de vapor una eficiencia exergética del 87,53 %, y por Silva Ortiz & de Oliveira Jr, (2016) quienes evaluaron diferentes tecnologías de pretratamiento para dos composiciones de bagazo de caña reportando un valor de eficiencia exergética de 91 %, aunque es consistente con el valor obtenido para otro tipo de reacciones biológicas, como la fermentación, calculada en el capítulo anterior.

Por otro lado, se pudo determinar que aproximadamente 307 kW/tonelada de bagazo fue destruida en esta etapa de procesamiento, en donde el reactor de pretratamiento aportó cerca del

50 % de éstas irreversibilidades y el otro porcentaje se asocia con las operaciones de separación, requerimiento energético y la utilización de solventes como el éter, el cual no se recircula, siendo una corriente de salida para el sistema. En este orden de ideas, el re-uso del éter podría considerarse como mejora del proceso, dado que las irreversibilidades causadas por las reacciones no es posible reducirlas.

b) Sacarificación y Fermentación Simultánea SSF

De acuerdo con lo relacionado en la Tabla 39, el valor de la eficiencia exergética en la etapa de sacarificación y fermentación simultánea, se relaciona con la exergía destruida en las reacciones de hidrólisis y fermentación, de ésta manera se puede decir que el 42 % de la exergía contenida en la celulosa fue destruida en esta etapa.

Tabla 38.

Análisis exergético para la etapa SSF.

Corriente	Flujo Másico (kg/h)	Ex. Corriente (kJ/s)	Irreversibilidad (kJ/s)	Eficiencia (%)
Entrada				
P3	44.469,27	291.351,96	31870,67	40
D3	172.445	14.595,65		
SSF1	235.563	3.270,75		
SSF2	864,85	1.532,02		
SSF15	35.036,81	105.5970,72		
Agua Lavado	6291,22	87,35		
Salida				
CO ₂	31.009,07	1.294,65		

Tabla 38. *Continuación.*

Corriente	Flujo Másico (kg/h)	Ex. Corriente (kJ/s)	Irreversibilidad (kJ/s)	Eficiencia (%)
SF6	359.416	106.417,68	31870,67	40
SF5	104.238	1.232.890,85		

La irreversibilidad de la etapa en este caso se asocia con la conversión de carbohidratos a azúcares reductores y la transformación de éstos a bioetanol, también con las operaciones de mezclado y separación requeridas en la etapa. De acuerdo con los reportes de la literatura la tecnología SHF comparada con la SSF, presenta menores eficiencias exergéticas debido a la baja velocidad de reacción consecuencia del efecto inhibitorio causado por la glucosa y la celobiosa (Silva Ortiz & de Oliveira Jr, 2016).

c) Separación

En esta etapa, para el cálculo de la eficiencia exergética, se tomó la relación entre las corrientes de bioetanol y la proveniente de la etapa de hidrólisis y fermentación, de esta forma, se pudo determinar que un 12 % de la exergía entrante fue destruida (ver Tabla 39) debido a las operaciones necesarias para el intercambio energético, separación y las corrientes secundarias como la vinaza.

Tabla 39.

Análisis exergético etapa de separación.

Corriente	Flujo Másico (kg/h)	Ex. Corriente (kJ/s)	Irreversibilidad (kJ/s)	Eficiencia (%)
<i>Entrada</i>				
SF6	359.416	106.417,68		
<i>Salida</i>				
D1	10.273,3	83.931,69	19.632,72	70
D3	172.445	14.595,66		
DESTI 3	17.264,01	390,85		
DESTI9	44.093,42	1.089,59		
DESTI EV	73.904,83	7.395,25		

En esta etapa, las irreversibilidades están asociadas con los requerimientos energéticos para el intercambio de calor, aportando cerca del 83 % y las separaciones que se llevan a cabo en las diferentes torres de destilación lo cual aporta cerca de un 17 % al total de irreversibilidades.

5.5 Análisis Global del Proceso

Tal como se puede observar en la Figura 27, la eficiencia global del proceso fue de 70 %. Este valor se atribuye a la relación entre la exergía contenida en las corrientes de producto (bioetanol, furfural y xilosa) y la contenida en el bagazo, asociando la destrucción de exergía a las corrientes denominadas de desperdicio, los requerimientos de energía y agua fresca en el procesamiento principalmente. Con respecto a las etapas, se identificó que el pretratamiento exhibe la mayor eficiencia exergética debido a que las corrientes resultantes son aprovechadas en las etapas

siguientes. Por otro lado, las etapas de hidrólisis y fermentación muestran las menores eficiencias debido a la degradación de exergía en las reacciones bioquímicas de conversión, y la baja concentración del bioetanol en la corriente de salida.

Los resultados obtenidos para la eficiencia, fueron comparados con los trabajos de investigación reportados por Ojeda *et al.*, (2011), Palacios-Bereche *et al.*, (2013) y Silva *et al.*, (2016); quienes para la ruta de procesamiento que incluye explosión de vapor en el pretratamiento, SSF para la hidrólisis y fermentación de azúcares C₆, y fermentación de la xilosa obtienen una eficiencia exergética global entre el 60 y 63 %. Comparativamente hablando, se encuentra que el mayor valor de eficiencia reportada en este trabajo corresponde a que no se propone la fermentación de azúcares C₅, etapa que exhibe bajas eficiencias exergéticas por tratarse esencialmente de una reacción bioquímica.

La irreversibilidad total del proceso se cuantificó en 91 MJ/s, que es un valor acorde con lo reportado por Ojeda *et al.*, (2011) y Silva Ortiz & de Oliveira Jr, (2016) en sus respectivos análisis y se debe principalmente a las reacciones de conversión, operaciones de mezclado y separación, así como los requerimientos de servicios industriales.

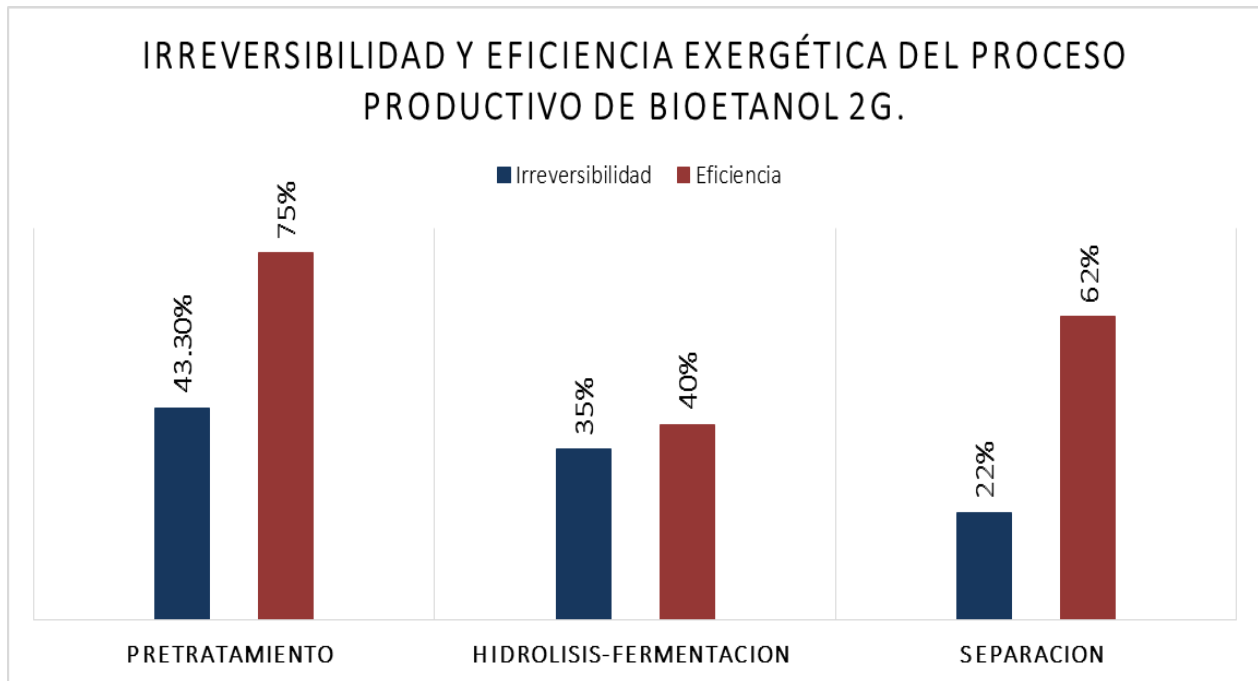


Figura 27. Irreversibilidad y eficiencia exergética del proceso productivo de bioetanol de segunda generación.

5.6 Conclusiones del capítulo

A partir de la ruta de procesamiento seleccionada, se produjo 102,01 litros de etanol/tonelada de bagazo, cifra superior a la reportada para el bioetanol de primera generación (50,86 litros bioetanol/tonelada de caña procesada) aunque con una eficiencia exergética menor. También se identificó la posibilidad de obtener diferentes coproductos de alto valor agregado a partir de corrientes intermedias como la xilosa.

A partir del cálculo de las irreversibilidades y eficiencia exergética en el esquema de procesamiento se pudo determinar que este presenta un alto potencial para mejoras técnicas asociadas con los requerimientos energéticos (70.649,59 MJ/h para calentamiento y 120.000 MJ/h

para enfriamiento), el consumo de agua fresca, el re-uso de solventes y el post-procesamiento de corrientes que se desechan como las vinazas.

6. Síntesis y evaluación exergética de una ruta de procesamiento para la obtención de bioetanol denominado tercera generación (3G)

El aprovechamiento de la biomasa de microalgas como fuente de energía se ha direccionado hacia la producción de biocombustibles que puede combinarse con la mitigación de CO₂, tratamiento de aguas residuales y la obtención de productos químicos de alto valor agregado bajo el concepto de biorefinería. Los biocombustibles obtenidos a partir de la biomasa de microalgas pueden ser líquidos como el bioetanol (obtenido a partir de carbohidratos) y biodiesel (obtenido a partir de lípidos); gaseosos como el biogás, el biohidrógeno y el syngas (obtenidos a partir de cualquier componente orgánico), y sólidos (obteniendo electricidad a partir de la combustión)(Moreno-Garcia, Adjallé, Barnabé, & Raghavan, 2017).

El bioetanol se obtiene por la fermentación de azúcares producto de la hidrólisis de los carbohidratos presentes en la estructura de la microalgas. De acuerdo con un análisis desarrollado por el Departamento de Energía (DOE) en Estados Unidos, se ha identificado que el alga café puede alcanzar una productividad de 59 t biomasa seca/ha-año, con un rendimiento teórico de etanol de 0,254 g de etanol/g de biomasa seca (Lam & Lee, 2015).

El biodiesel a partir de microalgas, es un proceso que consta de la extracción de los lípidos presentes en la biomasa, los cuales contienen una gran cantidad de triacilglicéridos (TAG) que

pueden ser refinados a biodiesel vía transesterificación, ya sea homogénea o heterogénea (Ghasemi Naghdi, González González, Chan, & Schenk, 2016).

La producción de biogás usando biomasa de microalga, puede ser llevada a cabo a través de un proceso de digestión anaerobia, el cual consiste en una degradación bioquímica de materia orgánica compleja, y dada la cantidad de carbohidratos, lípidos y proteínas presentes en la microalga, la hace un substrato favorable para obtener biogás rico en CH₄ (Perazzoli *et al.*, 2013). El rendimiento de la obtención de metano depende de la especie de microalga, el tipo de pretratamiento y la ausencia o presencia de inhibidores para la metanogénesis (Jankowska, Sahu, & Oleskowicz-Popiel, 2017a). Por otro lado, el biohidrógeno, es una fuente de energía alternativa para la cual se han identificado dos métodos productivos: fijación por carbón y digestión anaeróbica (Venkatesan, Manivasagan, & Kim, 2015).

Diversas tecnologías se han propuesto en cada etapa del esquema de procesamiento de la microalga; su elección depende de las características de la cepa escogida y el producto que se desea obtener. A continuación, la Figura 28 presenta el esquema general de proceso para el aprovechamiento de biomasa de microalga bajo el concepto de biorefinería.



Figura 28. Esquema general de procesamiento de biomasa de microalgas bajo el concepto de biorefinería. Adaptado de: Bastiaens, L., Roy, S. Van, Thomassen, G., & Elst, K. (2017). Biorefinery of algae: Technical and economic considerations. In C. Gonzales-Fernandez & R. Muñoz (Eds.), *Microalgae-Based Biofuels and Bioproducts*. India: Elsevier. pp. 327–346. Disponible en: <https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-08-101023-5.00014-5>

a) Cultivo

El crecimiento de las microalgas se puede llevar a cabo por mecanismos autotróficos, heterotróficos y mixotróficos. El mecanismo autotrófico se lleva a cabo a través de la fotosíntesis lo cual permite la asimilación del carbono a partir del CO_2 utilizando energía luminosa; se dice que las células de las microalgas contienen entre 45 % y 65 % de carbono, y para producir 1 kg de biomasa seca se debe fijar aproximadamente 1,8 kg CO_2 . El mecanismo heterotrófico se lleva a cabo en ausencia de luz, utilizando compuestos orgánicos disueltos en el medio de cultivo (hidratos de carbono, ácido acético, glicerol) como fuente de carbono. El crecimiento mixotrófico, incorpora características de los anteriores mecanismos (P. Singh, Gupta, Guldhe, Rawat, & Bux, 2015). Actualmente, las tecnologías más utilizadas a nivel son:

- Open Ponds (Estanque abierto)
- Fotobioreactores
- Fermentadores

En sistemas abiertos se destaca el Open Ponds (estanque abierto), el cual utiliza como medio de cultivo agua, su principal nutriente la urea (20,275 g de urea/g biomasa producida) y su fuente principal de carbono es CO_2 . Esta configuración es utilizada ampliamente de forma comercial, se caracteriza por su bajo costo, bajo condiciones óptimas su productividad se cuantifica en $20\text{ g peso seco/m}^2\text{ día}$. Sin embargo, presenta algunas desventajas como: dificultad en el control de las condiciones de operación, rápida pérdida de agua debido a la evaporación, susceptibilidad a la contaminación y requerimiento de grandes extensiones de tierra, entre otros.

El fotobioreactor (PBR) es una aplicación de sistema cerrado. Son reactores transparentes (plástico o vidrio) con geometrías de diverso tipo (tubulares, cilíndricas o planas), los cuales utilizan agua como medio de cultivo y CO_2 como fuente de carbono. Se caracterizan por sus bajos

niveles de contaminación, altas productividades y concentración celular (2 a 5 g / L), menor tiempo de recuperación de la biomasa y mejor relación área superficial/volumen en comparación con estanques abiertos. Sin embargo, sus limitaciones están asociadas con el alto costo de capital y el tamaño de escalabilidad (Barclay et al 2014).

Por otro lado los fermentadores constituyen una estrategia de cultivo heterotrófico, que se caracteriza por la facilidad en el control de las condiciones de operación permitiendo el buen crecimiento y densidad celular ($> 100 \text{ g/L}$) lo que reduce problemas asociados con la recuperación de la biomasa; otra ventaja que presenta es la utilización de fuentes de carbono de bajo coste como la glucosa y sacarosa, reportando rendimientos de conversión entre 0,5 y 0,6 gramos de biomasa por gramo de azúcar (Barclay et al 2014).

b) Recuperación de Biomasa

Esta etapa es considerada esencial dentro del esquema de procesamiento, debido a que la concentración de la biomasa en el cultivo es relativamente baja (0,05 %m/m) y finalmente se requiere como una pasta con un porcentaje de humedad entre un 15 y 25 % m/m, lo cual puede representar hasta el 30 % del costo total de producción de biomasa. Diferentes operaciones unitarias para la separación sólido-líquido han sido empleadas en la recolección de microalgas; dentro de las más utilizadas se encuentran: filtración, centrifugación, sedimentación por gravedad y floculación. Sin embargo, su escogencia depende de varios factores como: características de la cepa (diámetro de la célula en suspensión), requerimiento del producto a obtener, gasto energético y costo de capital del equipo (Yan Cheah, 2016).

De acuerdo con experiencias reportadas en la literatura, se tiene que la sedimentación es la técnica más sencilla para la recolección de biomasa, se caracteriza por su bajo consumo de energía

y ha mostrado altos rendimientos para células con tamaño considerable; la velocidad de sedimentación depende de la especie, la intensidad lumínica y la disponibilidad de nutrientes contabilizándose en 0,1m/día, en algas verdes (Yan Cheah, 2016).

La floculación es un proceso mejorado de sedimentación, la técnica se basa en que las células de microalgas están cargadas originalmente negativamente en sus superficies y los floculantes de carga positiva. El floculante ideal se caracteriza por no ser tóxico, de bajo costo y de fácil recuperación; siendo el sulfato de aluminio, el cloruro férrico y los polielectrolitos los más utilizados (O. K. Lee, Seong, Lee, & Lee, 2015).

La filtración ha mostrado ser una técnica eficaz en la recuperación de biomasa microalgal; tipos como: macrofiltración, microfiltración, ultrafiltración y ósmosis inversa manejan diámetros $>10\ \mu\text{m}$, $0,1\text{--}10\ \mu\text{m}$, $0,02\text{--}0,2\ \mu\text{m}$ y menores a $0,001\ \mu\text{m}$, lo que proporcionan una ventaja para la separación en condiciones de concentración bajas. Dentro de las desventajas ofrecidas por ésta técnica se tiene: Manejo operacional y el reducido volumen de cultivo a manejar.

c) Disrupción Celular

La pared celular de las microalgas, está formada por polisacáridos, minerales, proteínas entre otros; los cuales proporcionan estabilidad estructural y alta resistencia fisicoquímica; característica que dificulta la liberación de los metabolitos. De esta forma para romper la pared celular se han propuesto diversos métodos y su escogencia depende del requerimiento energético, el rendimiento, la facilidad en la escalabilidad y las características del producto a obtener. Los métodos se pueden clasificar en mecánicos y no mecánicos (Günerken et al., 2015).

La disrupción mecánica, proporciona altos rendimientos con buen control en las condiciones de operación y escalabilidad; sin embargo, requiere altos consumos energéticos. Algunas técnicas

destacadas son: Molienda, homogeneización a alta presión, Cavitación hidrodinámica, Ultrasonido, Microondas entre otros (S. Y. Lee, Cho, Chang, & Oh, 2017).

La disrupción no mecánica, utiliza reactivos químicos o biológicos que interactúan directamente con la pared celular y son selectivos a uno o varios componentes de la membrana. Se caracterizan por sus bajos requerimientos energéticos y altos rendimientos; sin embargo, la recuperación de compuestos (en el caso de los reactivos químicos), alto costo y la poca escalabilidad constituyen desventajas a la hora de la implementación. Algunas técnicas asociadas a estos métodos son: la lisis enzimática, choque osmótico, e hidrólisis ácida entre otros (S. Y. Lee et al., 2017).

d) Extracción de Metabolitos

Las microalgas están compuestas por metabolitos agrupados en carbohidratos, lípidos, proteínas y pigmentos; también se destacan sustancias como las vitaminas, ácidos grasos, polisacáridos, y triglicéridos (Cuellar-Bermudez et al., 2015).

Los lípidos en la microalga se encargan de la reserva de energía, de la formación estructural y funcionan como biocatalizadores; de acuerdo con el número de carbonos se clasifican en dos grupos: el primero, desde 14 a 20, los cuales pueden ser transformados en biodiesel y el segundo grupo corresponde a lípidos con más de 20 carbonos que es posible procesarlos como suplementos alimenticios (Roux, Lamotte, & Achard, 2017). Este metabolito se puede acumular en cantidades entre 30% y 50% en biomasa seca bajo condiciones específicas de cultivo, como bajo contenido de carbono y nitrógeno que también conlleva a una baja productividad de biomasa. Las cepas de microalgas *Scenedesmus*, *Desmodesmus* y *Closterium* son prometedoras para la producción de aceites (Nautiyal, Subramanian, & Dastidar, 2014).

La extracción de lípidos de microalgas es un proceso costoso y demandante de energía porque los solventes utilizados deben ser recuperados, además el método usado debe ser rápido y poco nocivo para los lípidos extraídos (González-Delgado & Kafarov, 2011). Los solventes industriales más utilizados incluyen hexano, cloroformo, acetona, benceno y ciclohexano; estos pueden extraer incluso lípidos diluidos en el medio. La rapidez de las extracciones con solvente están afectadas por la temperatura y la presión del proceso, y las extracciones de biomasa seca han probado ser mucho más efectivas para recuperar metabolitos intracelulares que las húmedas (Arora & M. Belle, 2012).

Los carbohidratos son el mayor producto derivado de la fotosíntesis y el metabolismo de fijación de carbono (Ho et al., 2013), los cuales son acumulados en plástidos como material de reserva (almidón), o en la pared celular (celulosa, pectina y polisacáridos sulfatados) (Chen et al., 2013). Tienen como funciones principales ofrecer energía directa y ayudar a formar las estructuras celulares. Las cepas *Chlorella*, *Dunaliella*, *Chlamydomonas*, *Scenedesmus* y *Spirulina* tienen relativamente una alta eficiencia de fotosíntesis y son capaces de acumular más del 50 % de carbohidratos en biomasa seca (A. Singh, Nigam, & Murphy, 2011).

El contenido de proteínas en las células de microalgas puede llegar hasta el 70 %, siendo especies como *A. maxima*, *S. platensis*, *C. vulgaris*, *S. obliquus* y *A. cylindrical*, las que tienen el mayor contenido de proteínas. Las proteínas de algas incluyen: enzimas, anticuerpos, hormonas, proteínas antibacterianas, antioxidantes, proteínas quelantes y para usos en alimentación animal (Jankowska, Sahu, & Oleskowicz-Popiel, 2017b).

A su vez, las proteínas provenientes de microalgas son de alta calidad, comparables a las proteínas vegetales convencionales; sin embargo, actualmente, la producción en masa de proteínas a partir de microalgas sigue siendo un desafío, por lo que el desarrollo de un proceso de

recuperación de proteínas eficiente y rentable para su uso a gran escala parece ser una estrategia crucial para maximizar la rentabilidad industrial. Se espera que este mercado se expanda a una tasa de crecimiento anual compuesta de 6,5 % de 2016 a 2024 (Phong et al., 2017).

El uso de técnicas de separación tradicionales tales como separación por membrana, cromatografía en columna y precipitación, generalmente lleva mucho tiempo, implica el funcionamiento por lotes y presenta una gran complejidad al realizar el escalamiento de los equipos. Por el contrario, la flotación bifásica líquida (LBF) es una técnica de separación relativamente nueva basada en la combinación del sistema de dos fases acuosas (ATPS) y la supresión del disolvente (SS). La utilización de esta técnica en la recuperación de componentes biológicos permite la integración de concentración, separación y extracción en un solo paso, junto con un mayor coeficiente de concentración (Phong et al., 2017).

e) Purificación

Las tecnologías de conversión utilizadas para la biomasa de microalgas pueden ser divididas en tres categorías: termoquímicas, bioquímicas y transesterificación (Naik et al., 2010; Posten and Schaub, 2009). Los principales aspectos que afectan la selección de la tecnología de conversión son la cantidad y el tipo de biomasa por tratar, así como, las consideraciones económicas y especificaciones del producto a obtener.

Entre las tecnologías termoquímicas se encuentran la pirólisis, licuefacción hidrotérmica, gasificación, torrefacción, son propicios debido a su mayor rendimiento. Estas rutas atraen mayor interés con respecto a la industrialización con especies de microalgas de bajo contenido de lípidos. Por otro lado, entre las rutas bioquímicas se tienen la foto fermentación y la fermentación oscura,

las cuales involucran, generalmente, el uso de microorganismos (Koller, Muhr, & Braunegg, 2014).

Por medio de la transesterificación se convierte el aceite proveniente de las microalgas en biodiesel, lo que involucra varios pasos de reacción entre triglicéridos o ácidos grasos y alcohol. Entre los alcoholes más usados para llevar a cabo estas reacciones se encuentran el etanol y metanol, dado su bajo costo y las ventajas físicas y químicas que presentan. Sin embargo, el principal problema está asociado con el alto contenido de agua de la biomasa (alrededor de 80%), incrementando el costo global del proceso (Behera et al., 2015).

6.1 Metodología

La metodología, se llevó a cabo en cuatro etapas secuenciales, tal como se muestra en la Figura 29. En la primera, se evaluó de forma preliminar la viabilidad del proceso, a partir del índice métricos Economic gross potential (EGP). En la segunda etapa se construyó el diagrama conceptual de proceso a partir de información reportada en la literatura (Roux et al., 2017); en la tercera etapa se llevó a cabo la simulación de la ruta de procesamiento seleccionada con la ayuda del software Aspen Plus. Y en la última etapa se realizó el análisis exergético.

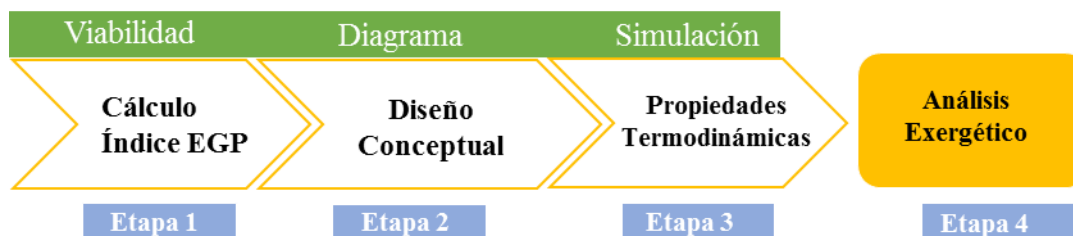


Figura 29. Esquema metodología desarrollada.

6.1.1 Índice Métrico: Potencial económico neto. De acuerdo con El-Halwagi *et al.*, (2011), el potencial económico neto o economic gross potential (EGP, por sus siglas en ingles), es una herramienta útil para la toma inicial de decisiones cuando se quiere determinar la viabilidad de un nuevo proceso; ya que integra la evaluación de dos dimensiones de sostenibilidad: El criterio económico y técnico; mediante la comparación entre la materia prima y los productos. La expresión matemática se presenta en la Ec. 0-1.

$$EGP = \sum_{p=1}^{Np} (\text{Flujo anual de } p * \text{precio venta de } p) - \sum_{r=1}^{Nm} (\text{Flujo anual de } m * \text{Precio compra de } m)$$

Ec. 0-1

Donde:

P: Producto

M: materia prima.

Para el cálculo de EGP, se seleccionó como materia prima la cepa de microalga *Chrorella Vulgaris*, debido a su adaptabilidad en diferentes medios de cultivo, productividad y composición de metabolitos con una base de cálculo de 1.000 kg/año. En la Tabla 40, se presenta la composición de la microalga teniendo en cuenta información reportada para éste tipo de cepas cultivadas en aguas residuales como vinazas.

Tabla 40.

Composición de la microalga: Chorella Vulgaris

Componentes	Composición base seca
Triglicéridos	28,47
Ácidos grasos libres	2,53
Carbohidratos	35
Proteínas	30
Pigmentos	4

Fuente: Peralta-Ruiz, Y. (2013). Evaluación exergética del proceso de producción de biodiesel a partir de biomasa de microalgas. Universidad Industrial de Santander

Por otro lado, se seleccionaron como posibles productos a obtener a partir de ésta cepa dos biocombustibles líquidos (Bioetanol y Biodiesel) y la extracción de dos metabolitos (Proteínas y Pigmentos). La cantidad obtenida de cada producto se calculó teniendo en cuenta un rendimiento del 100% y los precios fueron tomados de información suministrada en la literatura tal como se muestra en la Tabla 41.

Tabla 41

Precio de biomasa y productos de valor agregado

Componente	Cantidad(kg)	Precio(\$/kg)	Referencia
Biomasa	1000	50	(Slade & Bauen, 2013)
Bioetanol	255.5	0,96	(Slade & Bauen, 2013)
Biodiesel	120.5	1,04	(Slade & Bauen, 2013)
Proteínas	200	10	(Koller et al., 2014)
Pigmentos	30	300	(Koller et al., 2014)

6.1.2 Diagrama conceptual del proceso. Una vez establecida la materia prima y los productos a obtener, se construyó el proceso con seis etapas principales tal como se muestra en la Figura 29. Las tecnologías en cada etapa fueron seleccionadas teniendo en cuenta información experimental suministrada por el grupo de investigación CIDES, complementando con información reportada en la literatura (Roux et al., 2017 y García, 2016)

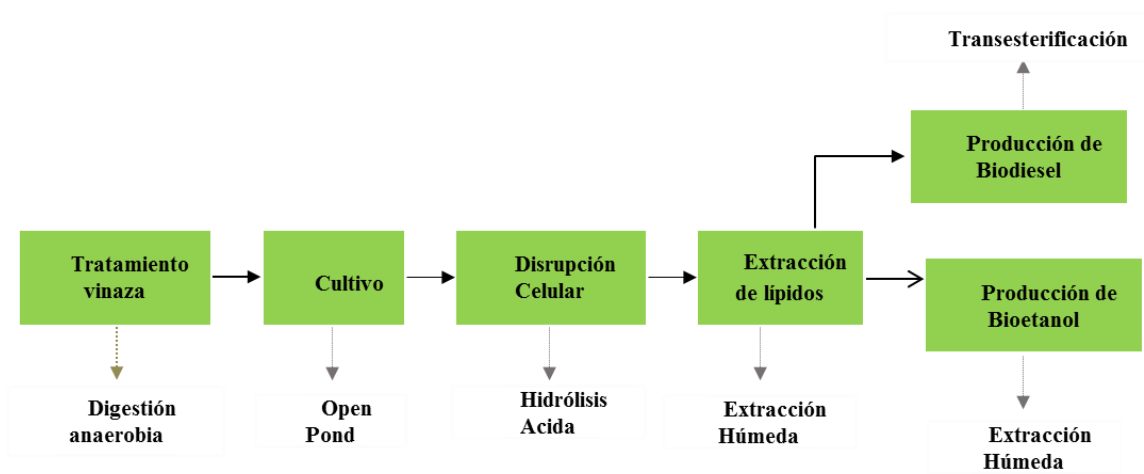


Figura 30. Diagrama conceptual de Proceso. Adaptado de: Roux, J. M., Lamotte, H., & Achard, J. L. (2017). An Overview of Microalgae Lipid Extraction in a Biorefinery Framework. Energy Procedia, 112 (October 2016), pp. 680–688. Disponible en: <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2017.03.1137>

a) **Tratamiento de la vinaza:** La vinaza fue seleccionada como medio de cultivo para el crecimiento de la microalga, debido a su disponibilidad en planta (8-15 L/L de etanol) presencia de nutrientes como fósforo, nitrógeno y potasio; además de su alto contenido de agua (aproximadamente 90 %). Sin embargo; este subproducto también presenta características como bajo pH (4,0–5,0), alto contenido de materia orgánica (76 - 110g DQO/L), presencia de compuestos fenólicos y melanoidinas; lo cual de acuerdo a resultados experimentales reportados

por Pant & Adholeya, (2007), limita el crecimiento del alga (Marin-Batista, Salazar, Castro, & Escalante, 2016).

De acuerdo con lo anterior; en este estudio se planteó un tratamiento previo para las vinazas a través de la digestión anaerobia, conocida como un proceso que permite disminuir el impacto ambiental debido a la reducción en el contenido de materia orgánica y estabilización de pH; ofrece disponibilidad de energía mediante la producción de biogás una corriente rica en metano y CO₂, la cual puede ser aprovechada en la producción de vapor o electricidad; y la posibilidad del reciclaje de nutrientes como nitrógeno y fósforo presentes en el efluente que son factibles de aplicar como biofertilizantes o nutrientes en el crecimiento de microalgas (Nogueira, De Souza, Micuanski, & Azevedo, 2015).

Los principales parámetros para la caracterización de vinaza se presentan en la Tabla 42 y se establecieron teniendo en cuenta información suministrada por la simulación del esquema de producción de bioetanol y por información reportada por Ortégón, Arboleda, Candela, Tamoh, & Valdes-Abellan, (2016) para el caso Colombiano .

Tabla 42.

Caracterización de la vinaza.

Parámetros	Unidad
pH	4,7
Densidad aparente (g/mL)	1,28
Sólidos Totales Disueltos (mg/L)	358,6
DQO(mg/L)	35,08
Nitrógeno (mg/L)	5
Fósforo (mg/L)	167

Tabla 42. *Continuación*

Parámetros	Unidad
Sulfato (mg/L)	21,28
Potasio (mg/L)	19,51
Carbohidratos (g/L)*	60
Lípidos (g/L)*	3,5
Proteínas (g/L)*	22,4

* Cantidades de acuerdo con la simulación del proceso de primera generación.

Fuente: Ortegón, G. P., Arboleda, F. M., Candela, L., Tamoh, K., & Valdes-Abellan, J. (2016). Vinasse application to sugar cane fields. Effect on the unsaturated zone and groundwater at Valle del Cauca (Colombia). *The Science of the Total Environment*, 539, pp. 410–9. Disponible en: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.08.153>

d) **Crecimiento y recuperación de biomasa de microalga:** Para el crecimiento de la microalga, se seleccionó el sistema abierto y la tecnología “open pond” debido a la disponibilidad de información a escala industrial; para la recuperación de biomasa de microalga se seleccionó la centrifugación como medio de separación. En la Tabla 43, se presenta el valor de los parámetros de diseño que se tuvieron en cuenta, tomando como base de cálculo la cantidad de vinaza proveniente del esquema integrado de producción de bioetanol de 1 y 2 G reportado por Pereira, (2013).

Tabla 43.

Parametros para el cultivo open pond.

Parámetros	Unidad
Volumen del Cultivo	11688m ³ /día
Volumen por estanque	3000m ³
Número de estanques	16
Energía requerida por agitación/estanque	0,79 KJ/s

Tabla 43. *Continuación*

Parámetros	Unidad
Energía requerida para suministro de CO ₂ /m ³ de cultivo	3,2 J/s
Energía requerida /Tonelada de biomasa recuperada	21,8 kWh

e) **Disrupción celular y extracción de lípidos:** Teniendo en cuenta que la pared celular de la microalga está compuesta básicamente por polisacáridos (Pignolet, Sébastien, Vaca-Garcia, & Michaud, 2013), la disrupción celular fue modelada mediante hidrólisis ácida, teniendo en cuenta resultados experimentales obtenidos en el grupo de investigación CIDES (García, 2016). Por otro lado, para la recuperación de lípidos, se siguió la metodología propuesta por Sathish & Sims, (2012), quienes proponen una extracción húmeda, lo que disminuye el requerimiento energético asociado con el secado de la biomasa. Ésta técnica emplea como solvente orgánico el hexano el cual permite la separación de pigmentos, lípidos y material sobrenadante compuesto principalmente por carbohidratos y proteínas.

f) **Producción de Bioediesel y Bioetanol:** La producción de bioetanol fue modelada a partir de la tecnología SSF (Hidrólisis y fermentación simultanea), los parámetros se tomaron teniendo en cuenta lo reportado por Ho et al., 2013. Por otro lado, la obtención de biodiesel se planteó a partir de una transesterificación básica con metanol de acuerdo con lo planteado por Peralta-Ruiz, (2013).

6.2 Resultados y análisis de resultados

6.2.1 Digestión Anaerobia. De acuerdo a la Figura 31, el modelo de simulación para la etapa de digestión anaerobia fue desarrollado teniendo en cuenta lo reportado por Rajendran, Kankanala, Lundin, & Taherzadeh, (2014); donde la producción de biogás involucra cuatro etapas: hidrólisis, acidogénesis, acetogénesis y metanogénesis (Apéndice E), para lo cual se utilizaron reactores estequiométricos. La corriente obtenida fue separada en el biogás y liquido digerido mediante separadores flash.

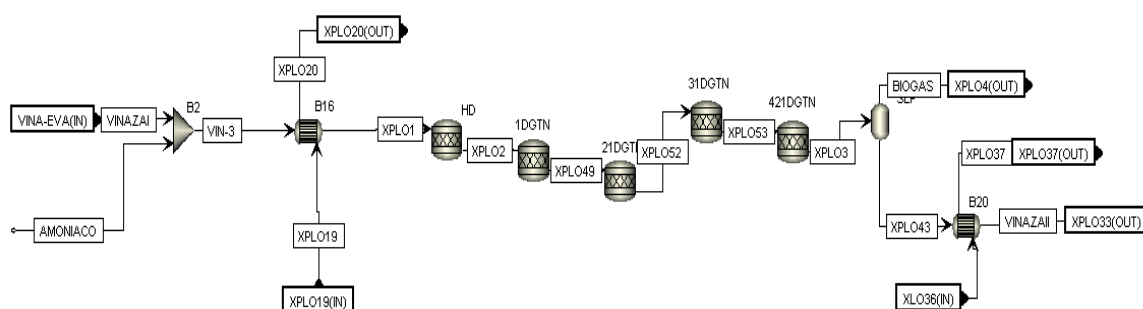


Figura 31. Esquema simulación digestión anaerobia.

La Tabla 45, describe las principales corrientes que intervienen en la etapa, en donde la corriente denominada vinaza I es el sustrato para llevar a cabo la digestión anaerobia y las corrientes: Biogás y Vinaza II son los productos obtenidos. El rendimiento del metano se cuantificó en 7 m³ de biogás a partir de 1 m³ de vinaza con un contenido de metano de 57% valor en concordancia con lo reportado por Nogueira et al., (2015) quien reporta una producción de 10m³ de biogás por metro cubico de vinaza. Así mismo, Marques, Nascimento, De Almeida, & Chinalia, (2013) calcularon que por 1 m³ de biogás se obtiene 1,5 kWh, que en el caso del presente estudio equivale a una disponibilidad de 10,5 kWh.

Tabla 44.

Corrientes principales etapa digestión anaerobia.

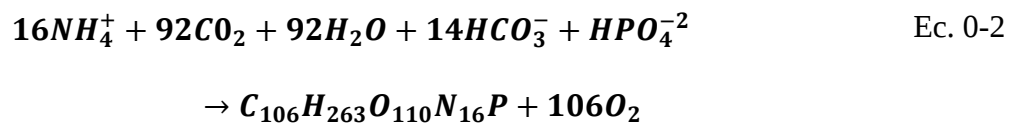
Corrientes	Vinaza I	Biogás	Vinaza II
Temperatura °C	96,4	55	36
Flujo kg/h	625.577	3.637,63	623.302
Nutrientes (kg/m ³)	8,59		8,23
DQO (g/L)	29		9
Composición (m/m)			
Agua	88	12	88
CO ₂	< 1	25,84	<1
CH ₄		57	
Otros	11,05	5,16	11,05

Asimismo, la vinaza tratada (corriente Vinaza II), muestra un potencial para ser utilizada como medio de cultivo en el crecimiento de microalga debido a la cantidad de agua y nutrientes presentes en esta corriente. En este orden de ideas, autores como (Marques et al., 2013), han evaluado de forma experimental el potencial de la vinaza tratada por digestión anaerobia como fuente de nutrientes para el cultivo de la cepa de microalga *Chlorella vulgaris* reportando productividades hasta de 0,76g/L día.

6.2.2 Cultivo y recuperación de Biomasa de microalga. El crecimiento de la microalga, fue simulado por medio de un reactor estequiométrico y un separador flash; en el primer equipo se llevó a cabo la reacción presentada en la Ec. 0-2, de acuerdo con lo reportado por Dalrymple et al., (2013) y en el segundo equipo se realizó la separación principalmente de oxígeno producido. Los

requerimientos de energía se tomaron, de acuerdo a lo reportado por Peralta-Ruiz, (2013), tal como se describió en 0

6.1.2 Diagrama conceptual del proceso. La separación de la biomasa con el medio de cultivo fue modelada por medio de una centrífuga Disc.



Para la reacción estequiométrica se tuvo en cuenta que a partir de 1 gramo de NH_4^+ se producen 15,8 gramos de biomasa y se consume cerca de 18,1 gramos de CO_2 .

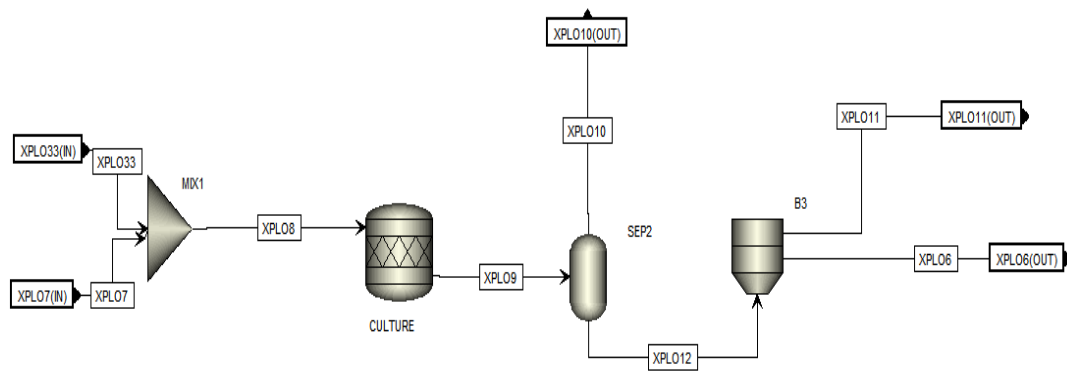


Figura 32. Esquema simulación cultivo y recuperación de microalga.

De acuerdo con la Tabla 45, se identificaron las principales corrientes de entrada (Vinaza T) y de salida (Vina R y Concentrado). Las corrientes de salida provienen de la etapa de recuperación

de biomasa. Así mismo en la corriente “concentrado” la biomasa representa el 27 % m/m. Por otro lado, la corriente “*Vina R*” corresponde a la fase líquida y es recirculada como alimentación al cultivo.

Tabla 45.

Corrientes principales en la etapa de cultivo.

Corrientes	Vinaza T	Vina R	Concentrado
Temperatura °C	35,85	35	35
Flujo (kg/h)	623.302	435.919	193.785
Composición m/m			
Agua (MIXED)	87,7	78	67
Nutrientes	10	5	4
Biomasa de microalga		8	27
Otros	2,3	9 %	2

6.2.3 Disrupción Celular. La etapa fue simulada tal como se muestra en la Figura 33, utilizando como técnica de disrupción celular la hidrólisis ácida con la característica principal que la cantidad de agua necesaria es suplida por la corriente de alimentación “concentrado” proveniente de la etapa de recuperación de biomasa. Ésta corriente se llevó a una temperatura de 90 °C y posteriormente ingresó a un reactor estequiométrico, para llevar a cabo la hidrólisis catalizada con ácido sulfúrico (1M). El rendimiento de conversión de celulosa a glucosa fue del 90,4 % de acuerdo a resultados experimentales obtenidos en el grupo de investigación CIDES (García, 2016).

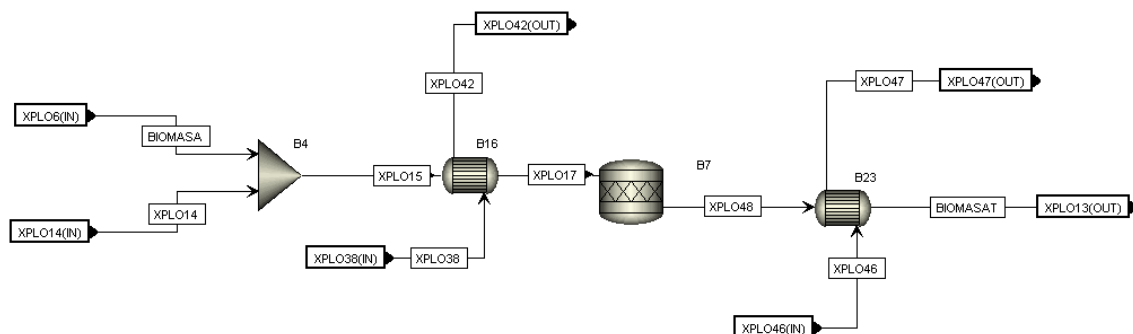


Figura 33. Esquema simulación disrupción celular.

6.2.4 Extracción de lípidos. La simulación de la etapa inicia con una reacción de neutralización, utilizando hidróxido de sodio (5M), para ajustar el pH de la corriente y transformar los ácidos grasos libres a sus sales. Seguido, ingresó una corriente de hexano, el cual permite realizar una separación fraccionada para pigmentos, proteínas-carbohidratos, quedando los lípidos transesterificables en la fase del solvente; los cuales fueron recuperados mediante destilación tal como se muestra en la Figura 34.

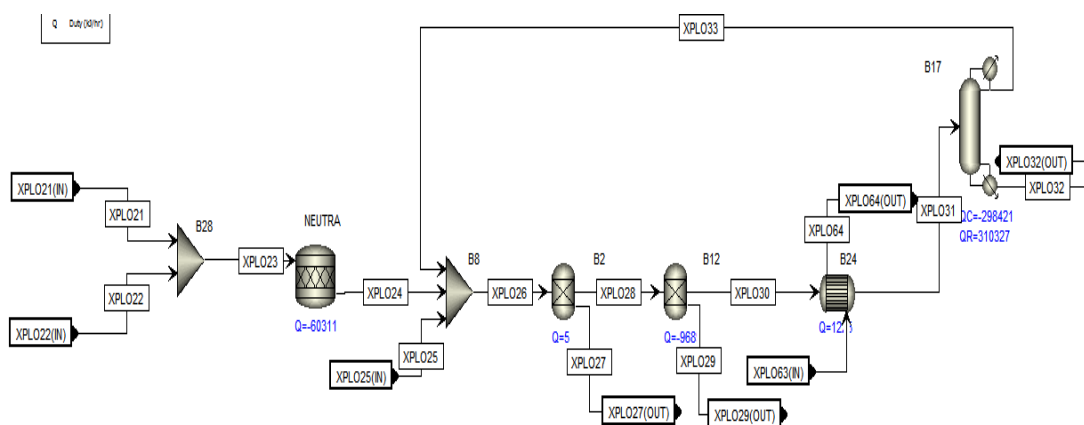


Figura 34. Esquema simulación etapa extracción de lípidos.

De acuerdo con la Figura 33. Los metabolitos recuperados fueron los pigmentos cuantificados en 642,98 kg/h, posteriormente se retira el sobrenadante que se compone principalmente por proteínas y carbohidratos 11313,95 kg/h; finalmente la corriente de lípidos transesterificables de 198,214 kg/h.

6.2.5 Producción de Biodiesel. La simulación de la etapa que corresponde a la producción de biodiesel fue modelada de acuerdo con la estequiometría de la reacción con un rendimiento del 97 % teniendo en cuenta que por cada mol de triglicéridos se requieren 3 moles de alcohol para producir 3 moles de ésteres metílicos de ácidos grasos y un mol de glicerol. Las condiciones de operación se tomaron de resultados obtenidos en el grupo de investigación CIDES (Peralta-Ruiz, 2013), en donde se utilizó una relación molar entre metanol/aceite de 6:1 utilizando como catalizador el NaOH. La reacción fue simulada por medio de reactores de conversión, tal como se puede observar en la Figura 35.

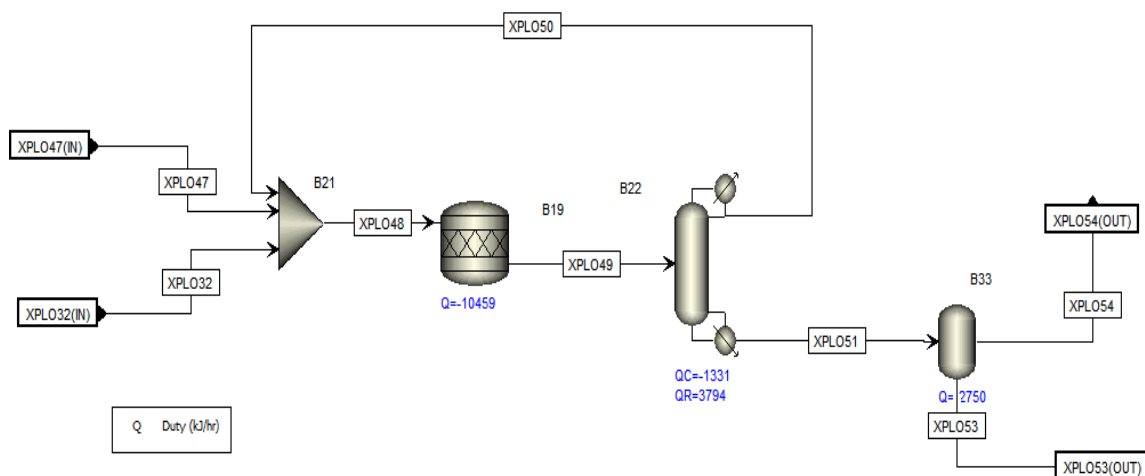


Figura 35. Esquema simulación producción de biodiesel.

Para la recuperación del solvente (metanol) se utilizaron separadores flash y para la separación del biodiesel con el glicerol se utilizó un decantador. La cantidad de biodiesel obtenido se cuantificó en 12929,02 kg/h mientras que la cantidad de glicerol fue de 1338,64 kg/h.

Producción de Bioetanol

Para la obtención de bioetanol, la simulación del proceso tuvo en cuenta la etapa de hidrólisis y fermentación simultánea, la cual es representada mediante un reactor estequiométrico, luego la separación del bioetanol fue simulada de manera convencional; tal como se ha descrito en 0 4.3.1.2 Diagrama de flujo del **proceso** y en 0 5.4.3.1 Simulación del esquema de **procesamiento**. El rendimiento para la etapa de hidrólisis y fermentación simultánea fue de 96% de acuerdo a resultados experimentales reportados por Ho et al., (2013), para biomasa de microalgas. El rendimiento de bioetanol a partir de los carbohidratos presente en la biomasa de microalga fue de 5.942,54 kg/h.

6.2.6 Análisis exergético. A continuación, se presentan los resultados del análisis exergético para cada etapa del esquema denominado 3G, el cual se llevó a cabo teniendo en cuenta la metodología planteada desde el capítulo 2 del presente documento

a) Digestión Anaerobia

Tal como se muestra en la Tabla 45, la eficiencia fue de 93,4 %; valor obtenido teniendo en cuenta la relación entre corrientes productos: Digerido y Biogás. Por otro lado, el valor de la irreversibilidad estuvo asociado con las reacciones que se llevaron a cabo dentro de la etapa en donde los reactores aportaron cerca del 86 % del valor de la irreversibilidad.

Tabla 46.

Análisis exergético para la etapa de digestión anaerobia

Corriente	Flujo Másico (kg/h)	Ex. Corriente (kJ/s)	Irreversibilidad (kJ/s)	Eficiencia
				(%)
Entrada				
Vinaza I	625.577	2.537.847,15		
Salida			17.833,7	93,4
Vinaza II	623.302	2.438.314,56		
Biogás	3.637,63	21.383,03		

b) Cultivo y recuperación de Biomasa

De acuerdo con la Figura 34, para el cálculo del valor de irreversibilidad de esta etapa, además del aporte exergético de las corrientes se incluyó los requerimientos de energía por agitación en el medio de cultivo y la separación de la biomasa; siendo éste último significativo. La etapa también presenta una pérdida de exergía por residuos asociados con el oxígeno producido por la fotosíntesis y el agua evaporada en los estanques; sin embargo, dicho valor es bajo comparado con las otras corrientes.

El valor de eficiencia exergética en el crecimiento y recuperación de biomasa estuvo relacionado con el corriente denominado “concentrado” en donde el 27 % es biomasa microalga.

Tabla 47.

Análisis exergético en las etapas de crecimiento y recuperación de biomasa.

Corriente	Flujo Másico (kg/h)	Ex. Corriente (kJ/s)	Irreversibilidad (kJ/s)	Eficiencia (%)
<i>Entrada</i>				
Vinaza II	623.302	2.438.314,56		
CO ₂	30.250	3.642,72		
<i>Salida</i>			8.0621,43	79
Vinaza R	435.919	1.161.192,86		
Concentrado	193.785	1.876.192,86		
Oxígeno	23.848,2	7.237,11		

c) Disrupción Celular y extracción de lípidos

En esta etapa se observa que la irreversibilidad se cuantifica en 594,4 kW/ kg de productos obtenidos y se asocia a los requerimientos energéticos en las operaciones de calentamiento y enfriamiento de la disrupción; así como en las distintas separaciones propuestas en la extracción de metabolitos. De igual forma el alto valor de eficiencia se debe a que las corrientes de salida en la etapa son utilizadas dentro del proceso y se considera la recirculación del solvente.

Tabla 48.

Análisis exergético para la etapa de disrupción celular.

	Flujo	Ex.		Eficiencia
Corriente	Másico	Corriente	Irreversibilidad (kJ/s)	
	(kg/h)	(kJ/s)		(%)
Entrada				
Concentrado	19.3785	1.876.192,86		
Salida				
Pigmentos	1.883,6	449.66,31	31.988,94	65,3
Carb-Proteinas	178.494,95	768.218,09		
Lipid-Transesterificables	13.406,45	41.504,97		

d) Producción de Biodiesel

Para la configuración propuesta en la obtención de biodiesel a partir de lípidos transesterificables, tal como se muestra en la Tabla 48, presenta un alto valor de irreversibilidad que obedece, principalmente a la degradación de exergía química de los lípidos debido a la reacción de transesterificación, por otro lado, las operaciones de separación que involucra la obtención de bioediesel y recuperación de metanol.

Tabla 49.

Análisis exergético transesterificación.

	Flujo	Ex.		Eficiencia
Corriente	Másico	Corriente	Irreversibilidad (kJ/s)	————— (%)
	(kg/h)	(kJ/s)		
Entrada				
Lipid-T	13.406,45	41.504,97	59.460,14	62,6
Metanol	1.636,15	10.171,53		
Salida				
Biodiesel	12.929,02	10.701,07	59.460,14	62,6
Glicerol	1.338,64	6.213,43		

f) Producción de Bioetanol

Al igual que en el esquema de segunda generación, el valor de irreversibilidad exergética se asocia con la conversión de carbohidratos a azúcares reductores y la transformación de éstos a bioetanol, también con las operaciones de mezclado y separación requeridas en la etapa.

Tabla 50.

Análisis exergético para la producción de Bioetanol.

Corriente	Flujo Másico (kg/h)	Ex. Corriente (kJ/s)	Irreversibilidad (kJ/s)	Eficiencia (%)
Entrada				
Carb-Proteínas	178.494,95	768.218,09	56.416,72	54,3
Salida				
Bioetanol	5.942, 54	48.645,70		
Proteínas	13.850,3			

Por otro lado, el valor de la eficiencia se asocia con la cantidad de bioetanol que se obtiene, la cantidad de proteínas que se recuperan y la exergía perdida en la vinaza y CO₂, principalmente.

6.3 Análisis Global del Proceso

De acuerdo con la Figura 36, se puede identificar la etapa de crecimiento y recuperación de biomasa con la mayor irreversibilidad aportando cerca del 30 % esto se debe principalmente al alto consumo energético asociado con la electricidad necesaria para la homogenización del medio de cultivo, la inyección de CO₂ y la recuperación de la biomasa; dicho resultado se encuentra en concordancia con lo reportado por Peralta, (2013), quien realizó un análisis exergético para la producción de biocombustibles líquidos a partir de biomasa de microalga, determinando que las etapas con mayor irreversibilidad son la recuperación de biomasa y la transesterificación en donde también se identifica el alto consumo de recursos renovables y no renovables; Por otro lado Taelman *et al.*, 2013 también reporta el alto valor de irreversibilidad en éstas etapas.

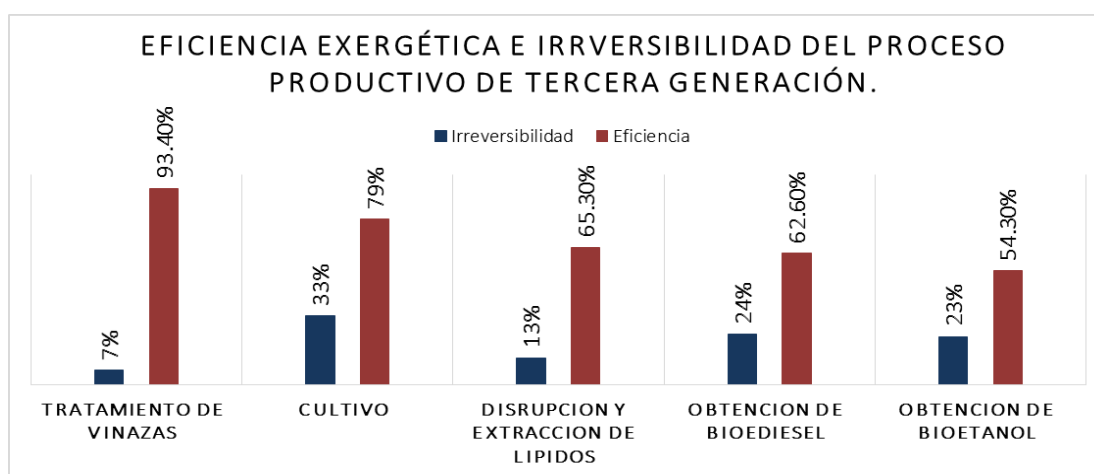


Figura 36. Análisis exergético del proceso de tercera generación.

Para el cálculo de la eficiencia exergética se tuvo en cuenta además de los biocombustibles líquidos obtenidos, la cantidad de biogás y los lípidos y proteínas extraídas; de ésta forma el valor de la eficiencia exergética global se cuantificó en 67 %; lo que indica un buen aprovechamiento de los recursos en el esquema de procesamiento seleccionado.

6.4 Conclusiones del capítulo

El esquema de procesamiento propuesto para la obtención de biocombustibles y la recuperación de metabolitos de alto valor agregado a partir de biomasa de microalga; muestra un alto consumo de energía eléctrica; siendo la etapa de cultivo responsable del 50 % de éste requerimiento. Por otro lado, en el esquema propuesto se identifica una disminución en el consumo de agua cercana al 50 % comparada con otros estudios propuestos en la literatura debido al aprovechamiento de las vinazas (efluente resultante en los esquemas de 1 y 2 generación en los procesos de producción de bioetanol).

El análisis exergético como herramienta de evaluación en el esquema de procesamiento denominado tercera generación constituye una herramienta útil para identificar las etapas con mayor consumo energético. En este sentido se obtuvo una eficiencia exergética global del proceso de 67 % en donde la mayor irreversibilidad exergética está asociada con el consumo de solventes (hexano) en las diferentes etapas del proceso; así como, las reacciones de transformación y las operaciones de separación de los diferentes metabolitos de la microalga.

7. Integración y evaluación exergética de la producción de bioetanol usando tecnologías de primera, segunda y tercera generación

De acuerdo con las premisas descritas en la Introducción se consideró de interés el estudio de un proceso para la obtención de bioetanol que integre tecnologías de primera, segunda y tercera generación. En este sentido, en la literatura se encuentran algunos avances como el de Dias et al 2009, quienes proponen un esquema integrado, incluyendo etapas de procesamiento tanto de primera como de segunda generación, haciendo uso de jugo azucarado y bagazo de caña como materias primas.

Para el procesamiento del jugo se utilizó la configuración tradicional de un proceso de primera generación empleada en Brasil, y para el bagazo de caña propusieron una prehidrólisis ácida de la hemicelulosa, seguida de una deslignificación mediante tratamiento organosolv y, una hidrólisis de la celulosa. Sobre el esquema integrado evaluaron dos escenarios, donde en el primero se incluye una destilación convencional y, en el segundo un sistema de destilación de doble efecto, habiendo integrado la columna de destilación a la de rectificación. Como resultado principal, destacan que el segundo escenario mostró una producción de etanol un 26 % superior a la del primer escenario, debido a que la configuración integrada de la destilación permite un ahorro de energía térmica y, por tanto, una mayor disponibilidad de bagazo.

En este mismo sentido, Ensinas *et al.*, 2013, realizaron una integración de los procesos de primera y segunda generación para la obtención de bioetanol, aplicando optimización termo-económica a partir de un algoritmo evolutivo. Allí, concluyeron que cuando se destina más del 72 % del bagazo para la producción de bioetanol de segunda generación, la cantidad de electricidad

generada en el sistema de cogeneración no es suficiente para suplir la demanda energética del proceso.

En otra vía, Moncada et al, 2014 realizaron una comparación de dos esquemas de biorefinería que utilizan como materia prima caña de azúcar, utilizando criterios económicos y ambientales. En el primero se considera la producción de azúcar y etanol de primera generación, junto con electricidad, mientras que en el segundo se incluye, de forma adicional, el procesamiento de una cepa de *Chlorella sp.* para la obtención de productos como biodiesel y bioglicerol. Allí, el criterio económico se evaluó a través de índices métricos como el valor presente neto, el tiempo de retorno de la inversión y el índice de prefactibilidad y, para los aspectos ambientales se empleó el cálculo del impacto ambiental potencial del proceso usando indicadores de calentamiento global, toxicidad terrestre, acuática, en humanos, entre otros.

De acuerdo con los resultados obtenidos, determinaron que el segundo esquema exhibe grandes costos de procesamiento sujetos al equipamiento y un alto consumo energético, sin embargo, el valor de venta de sus productos hizo que tuviese mejores resultados comparados con el primer esquema. Desde el punto de vista ambiental, el segundo esquema también arrojó resultados más favorables, debido al aprovechamiento tanto de los recursos utilizados como de las corrientes de desecho, junto con una apreciable reducción en las emisiones de CO₂.

De forma similar, Klein et al 2017, realizaron una revisión sobre las posibilidades de anexar una planta de microalgas a un proceso de transformación de primera generación con aplicación a un caso brasileño. Para ello, tuvieron en cuenta la posibilidad de utilizar la energía térmica y eléctrica obtenida en la etapa de cogeneración (esquema 1G) para suplir las necesidades energéticas generales del esquema de tercera generación así como, aprovechar corrientes intermedias de proceso, como las provenientes de las etapas de cogeneración, fermentación y

digestión anaerobia (con un alto contenido de CO_2) junto con el agua disponible de la etapa de concentración y las vinazas resultantes de la destilación, a manera de insumos para el crecimiento de las microalgas.

Teniendo en cuenta los importantes antecedentes mencionados anteriormente y las interesantes posibilidades mencionadas en la introducción, en torno a la integración de procesos de producción de bioetanol utilizando tecnologías de diferentes generaciones, en las siguientes secciones se describe el diseño conceptual de un esquema integrado que incluye etapas 1G, 2G y 3G, utilizando como materias primas la caña de azúcar y la biomasa de microalgas aplicado al contexto colombiano.

7.1 Metodología

7.1.1 Definición del Esquema Integrado. Para ello se construyó un diagrama general del proceso realizando una primera integración heurística de los tres esquemas de procesamiento de bioetanol de primera, segunda y tercera generación, teniendo en cuenta dos tipos de aspectos: integración de materias primas e integración de tecnologías.

a) Integración de Materias primas. En esta etapa, se identificaron las corrientes intermedias que contienen sustancias que pueden usarse como materias primas para ser aprovechadas dentro del proceso, como el bagazo proveniente de la molienda en el esquema de 1G que se utilizó como materia prima en la etapa de pretratamiento del esquema de 2G, el dióxido de carbono resultante en las etapas de fermentación y cogeneración que se aprovechó como fuente de carbono para el

crecimiento de la microalga y las vinazas generadas de la etapa de destilación que se emplearon como medio de cultivo.

b) Integración de Tecnologías. Aquí se identificaron a la fermentación y la separación como las etapas de proceso comunes entre los esquemas de primera, segunda y tercera generación en donde es posible compartir algunos equipos. El esquema propuesto fue simulado en el software Aspen Plus, con el propósito de obtener los balances de masa y energía necesarios para las integraciones energética y másica, así como para la elaboración del análisis exergético.

7.1.2 Integración Energética. Inicialmente, se identificaron las corrientes de proceso que necesitan ser enfriadas y calentadas, en cada esquema de procesamiento (sin incluir la etapa de evaporación existente en primera generación) y, por medio de la metodología Pinch, se establecieron los requerimientos mínimos de calentamiento y enfriamiento. Luego, se procedió al planteamiento del problema matemático correspondiente aplicando la metodología propuesta por Yee & Grossmann (1990), la cual hace uso de un modelo MINLP con restricciones, para encontrar el mínimo costo total anual de la red de intercambiadores de calor (Yee & Grossmann, 1990) necesaria para el aprovechamiento energético entre las corrientes frías y calientes del proceso.

Dicho problema de optimización se resolvió utilizando el software GAMS, el cual está diseñado para aplicaciones complejas a gran escala y ayuda a construir grandes modelos que se pueden adaptar rápidamente a nuevas situaciones (Amosa & Majazi, 2016). En el presente trabajo se usó el algoritmo BARON de GAMS que se utiliza para obtener la solución global de problemas no lineales (NLP) y problemas mixto-enteros no lineales (MINLP). Este algoritmo implementa optimización global determinística del tipo ramificación y acotamiento, mejorada con una variedad

de técnicas de propagación de restricciones, análisis de intervalos y dualidad para reducir rangos de variables en el transcurso del algoritmo (Sahinidis, 2015).

7.1.3 Integración Másica. La integración másica se direccionó hacia la minimización del consumo de agua fresca que ingresa al proceso, para ello se escogieron las corrientes de agua de proceso que podrían ser usadas nuevamente (fuentes), se identificaron las etapas que requieren agua (sumideros), así como las unidades intercepto y con todo ello se construyó una superestructura. El modelo matemático se desarrolló con base en lo propuesto por Ahmetovic & Grossmann (2011), como un problema MINLP. Para su solución también se usó el software GAMS, con el empleo del algoritmo BARON (Ahmetovic & Grossmann, 2011).

7.2 Evaluación Exergética

Esta se realizó sobre el esquema integrado de acuerdo con los procedimientos descritos previamente y teniendo en cuenta la metodología mencionada en los capítulos anteriores.

7.3 Resultados y Análisis de Resultados

En el diagrama de flujo del proceso de producción simultánea de bioetanol de primera, segunda y tercera generación que fue inicialmente integrado heurísticamente, las etapas de extracción, tratamiento y concentración del jugo, así como la producción de azúcar y cogeneración, se incluyen y utilizan de la misma forma que lo están en el procesamiento de primera generación.

La cantidad de bagazo direccionado hacia la etapa de cogeneración se tomó con base en lo usado actualmente por la industria colombiana, es decir, un 60 % del generado en la etapa de extracción de jugo. El otro 40 % se destinó como materia prima para el proceso de segunda generación.

En el capítulo 0. 5. Síntesis y evaluación exergética de una ruta de procesamiento para obtener bioetanol denominado segunda generación (2G) a partir de bagazo de caña, el pretratamiento y la neutralización del bagazo se llevan a cabo de la forma mencionada en el capítulo 5. Las corrientes obtenidas son concentradas con las melazas obtenidas de la etapa de cristalización de primera generación. Al igual que el esquema de SSF para segunda generación (C. M. Oliveira et al., 2016). El vino obtenido de la fermentación es direccionado a la etapa de separación, la cual se simuló de acuerdo al esquema de primera generación. La Figura 37 muestra el esquema propuesto del sistema integrado.

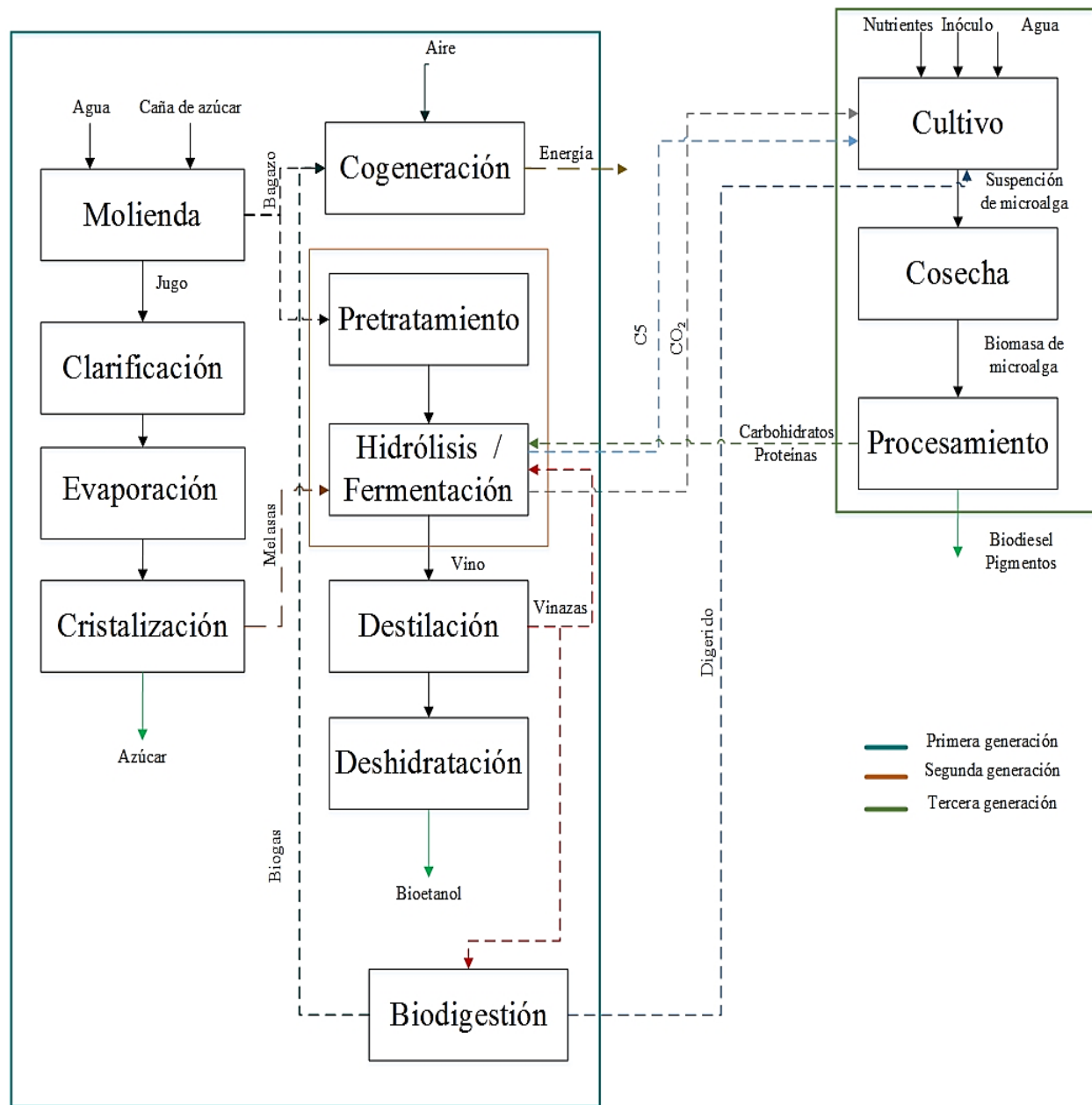


Figura 37. Esquema de integración básico para la producción de bioetanol 1G, 2G y 3G.

Luego de realizados los balances de masa y energía para el proceso representado en Figura 37, se calcularon algunos indicadores operacionales que permiten su comparación con el proceso tradicional de primera generación como se muestra en la Tabla 50, teniendo en cuenta que, en ambos casos, la producción de azúcar no se ve comprometida.

Tabla 51.

Comparativo principales indicadores operacionales 1G vs 1G+ 2G +3G.

	1G	1G+2G+3G
Bioetanol (kg /t caña)	43,79	64,37
Vinazas recirculadas (kg/t caña)	240,49	3.499,65
Generación CO ₂ (kg/t caña)	77,87	286,22
Vapor salida caldera (kg/t caña)	549,97	994,15
Agua requerida fermentación (kg/t caña)	132,18	1.742,00
Agua requerida separación (kg/t caña)	1.964,00	3.395,18
Demanda vapor (kg vapor/t caña)	499,94	903,77

De acuerdo con la tabla anterior es notable que la producción de bioetanol aumenta en un 47% para el esquema integrado de primera, segunda y tercera generación versus el caso donde se considera solo el procesamiento por primera generación. Tanto para el proceso de producción de bioetanol de primera generación e integrado, a partir de caña de azúcar y bagazo, se tuvo en cuenta un ingreso de caña de azúcar de 386 t/h y un rendimiento de 330,64 kg bagazo/tc.

Los productos principales considerados en el esquema integrado obtenidos son: el azúcar con rendimiento de 16,8 kg azúcar/tc, el etanol 75,67 kg etanol/tc, y la producción de potencia eléctrica 86,66 kW/tc. A su vez, los residuos generados que podrían ser aprovechados en otros procesos son: la vinaza con rendimiento de 6,17 kg vinaza/ kg etanol producido; el CO₂ con una razón de producción igual a 2,14 kg CO₂/kg etanol.

7.3.1 Integración energética

7.3.1.1 Requerimiento de utilidades mínimas: El requerimiento de utilidades mínimas de enfriamiento y calentamiento se realizó utilizando el Análisis Pinch. La selección de las corrientes frías y calientes tuvo en cuenta las etapas del proceso integrado presentado, excluyendo la etapa de evaporación, dado que según menciona Higa *et al* (2009) el arreglo de evaporadores de múltiple efecto (EME) presenta un problema conceptual al momento de la construcción de las curvas compuestas, puesto que, las utilidades mínimas se ven afectadas por este tipo de arreglos; conduciendo, cada uno de ellos, a una curva compuesta caliente diferente. Y dado que hay varios efectos, los flujos de calor deben clasificarse como utilidades en múltiples niveles de temperatura. Por tanto, la sola etapa en sí, podría ser considerada para una integración energética (Higa, Freitas, Bannwart, & Zemp, 2009).

La Tabla 51 muestra las corrientes seleccionadas para la integración energética, siendo en total escogidas para el presente caso de estudio cinco corrientes calientes y cinco corrientes frías. Las corrientes frías elegidas para la integración energética corresponden a: el agua de imbibición, el jugo en la clarificación, el vino proveniente de fermentación que ingresa a la etapa de destilación y finalmente, la corriente de ingreso a tamices moleculares. A su vez, las corrientes calientes seleccionadas son la corriente de ingreso y las de salida de la neutralización, las vinazas a recircular y el bioetanol obtenido.

Tabla 52

Corrientes frías y calientes integración térmica

	Etapas	flujo	T_{in} (°C)	T_{fin} (°C)	Capacidad calorífica del flujo (kW/K)
Caliente 1	Neutralización	42.670,21	52	30	468,07
Caliente 2	Destilación	14.963,67	150	25	28,26
Caliente 3	Destilación	59.075,61	150	50	370,86
Caliente 4	Tratamiento de vinazas	626.939	97	55	703,81
Caliente 5	Tratamiento de vinazas	623.302	55	36	688,94
Fría 1	Molienda	123.107	25	90	146,26
Fría 2	Clarificación	384.518	34	85	408,44
Fría 3	Clarificación	448.954	83	100	505,48
Fría 4	Destilación	74.039,28	97	150	332,85
Fría 5	HID	439.058	35	106	441,76

Las Figura 38, 39 y 40 muestran la curva compuesta, la curva compuesta desplazada y la gran curva compuesta, respectivamente, del conjunto de corrientes de la Tabla 51.

Las curvas compuestas son representaciones gráficas del calor que puede ser recuperado (curva compuesta fría) o cedido (curva compuesta caliente) por el conjunto de corrientes que se están analizando, como se observa en la Figura 36. A su vez, la curva compuesta desplazada muestra el punto pinch, punto donde las dos curvas se tocan, ver Figura 38. Otra representación gráfica que permite visualizar la temperatura del punto pinch es la mostrada en la Figura 39 que es cuando la curva toca el eje y en $x = 0$ (Klemeš et al., 2013).

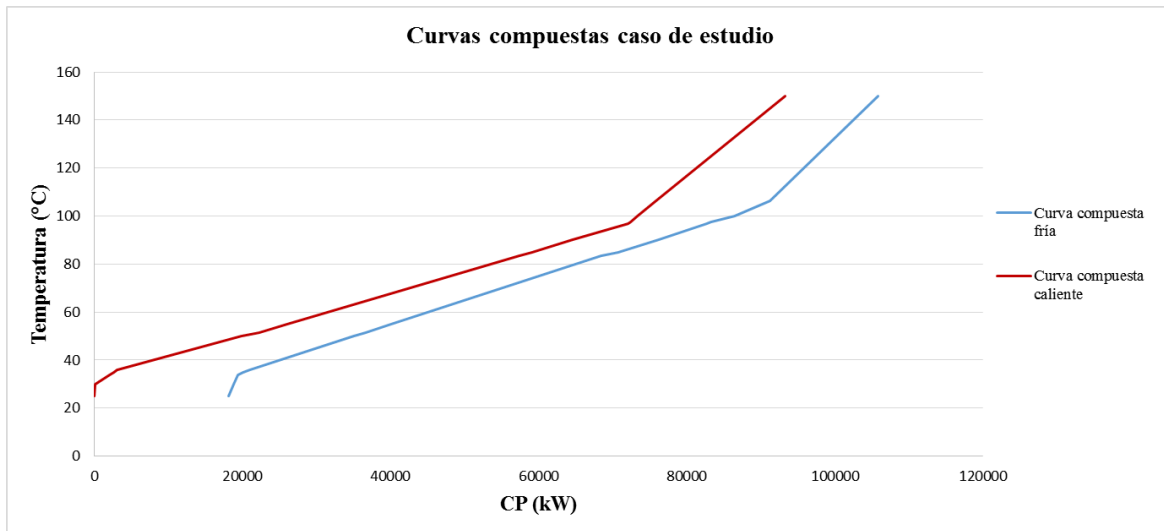


Figura 38. Curva compuesta corrientes caso de estudio.

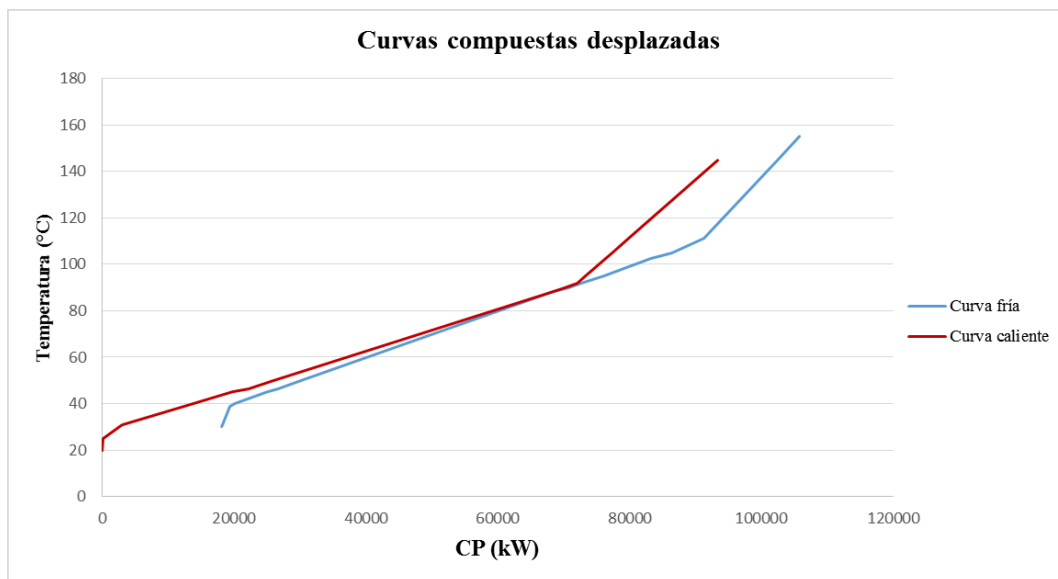


Figura 39. Curvas compuestas desplazadas

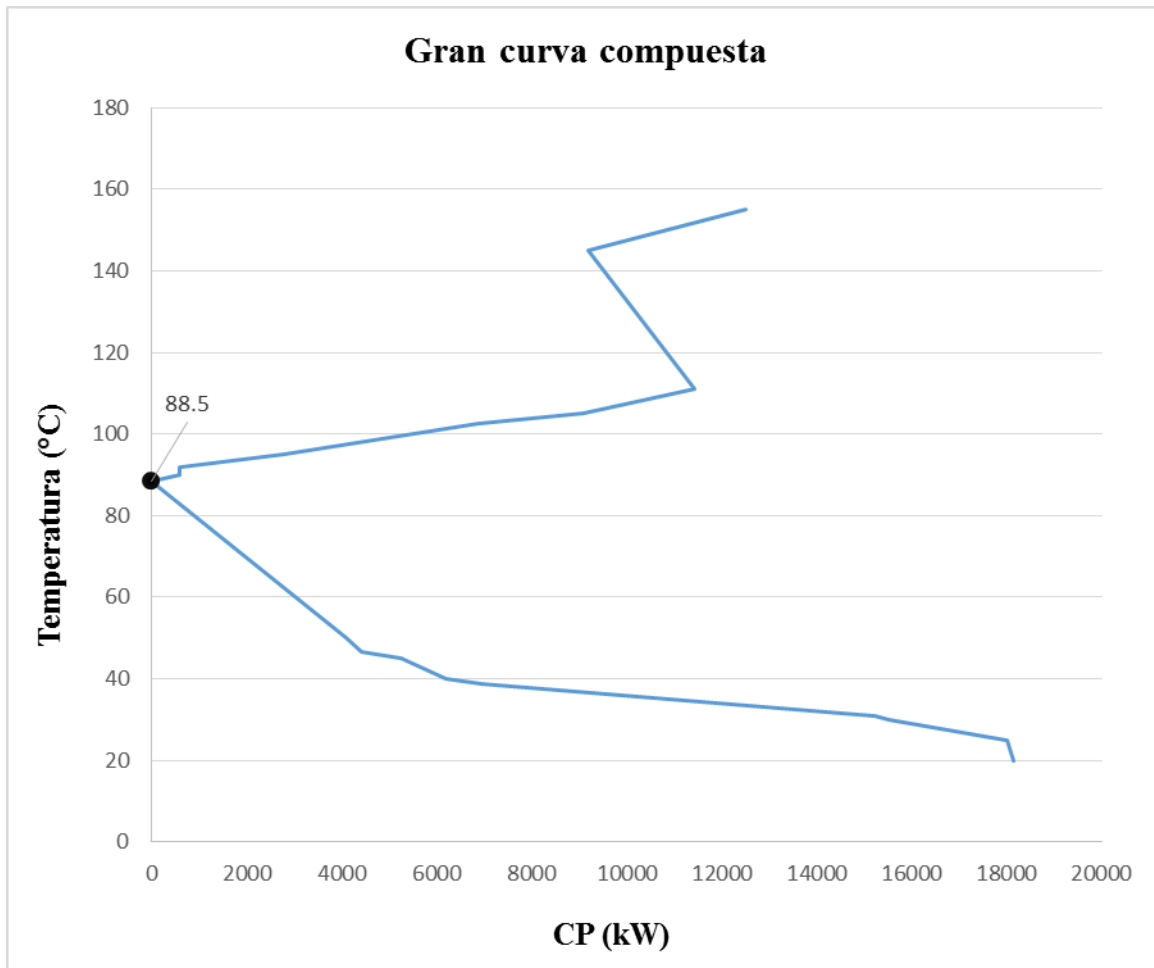


Figura 40. Gran curva compuesta

De acuerdo con lo mostrado en la Figura 41 es posible observar que el punto pinch se encuentra a una temperatura igual a 88,5 °C; a su vez, la Tabla 52 presenta los resultados obtenidos del análisis pinch; por tanto, se tiene que las utilidades mínimas de calentamiento son de 12.523,82 kW y de enfriamiento de 18.145,2 kW para el conjunto de corrientes estudiadas.

Tabla 53.

Resultados análisis pinch

Resultados análisis pinch		
Pinch caliente	93,48	°C
Pinch frío	83,48	°C
Promedio Pinch	88,50	°C
Min Utilidades calientes	12.523,82	kW
Min Utilidades frías	18.145,2	kW

El siguiente paso es determinar el número mínimo de intercambiadores necesarios si no se hiciese integración energética, este valor se calcula de acuerdo a la Ec. 0-1 (El-Halwagi, 2012d).

$$\left(\begin{array}{c} \text{Número de} \\ \text{intercambiadores} \end{array} \right) = \left(\begin{array}{c} \text{Número de} \\ \text{corrientes} \end{array} \right) + \left(\begin{array}{c} \text{Número de} \\ \text{utilidades} \end{array} \right) - \left(\begin{array}{c} \text{Número de} \\ \text{problemas} \end{array} \right) \quad \text{Ec. 0-1}$$

La Ec. 0-1 se aplica antes y después del punto pinch; para saber el número de corrientes y utilidades se recurre a la Figura 41, que presenta el diagrama de intervalos de temperaturas desplazadas para el caso de estudio.

Antes del pinch:

$$\left(\begin{array}{c} \text{Número de} \\ \text{intercambiadores} \end{array} \right) = (8) + (1) - (1) = 8 \quad \text{Ec. 0-2}$$

Después del pinch:

$$\left(\begin{array}{c} \text{Número de} \\ \text{intercambiadores} \end{array} \right) = (8) + (1) - (1) = 8 \quad \text{Ec. 0-3}$$

Total intercambiadores: 16

Se tiene entonces, que, sin llevar a cabo una integración energética del conjunto de corrientes seleccionadas para el caso de estudio, el costo de calentamiento y de enfriamiento anual es de COP\$ 1.888,08 millones y COP\$ 8.599,30 millones, respectivamente; a su vez el número de intercambiadores que se requieren es de 16. Los costos tanto para el vapor se tomaron como 17,21 COP/kWh, y para el agua de enfriamiento como 5,41 COP/kWh, de acuerdo con datos de la industria.

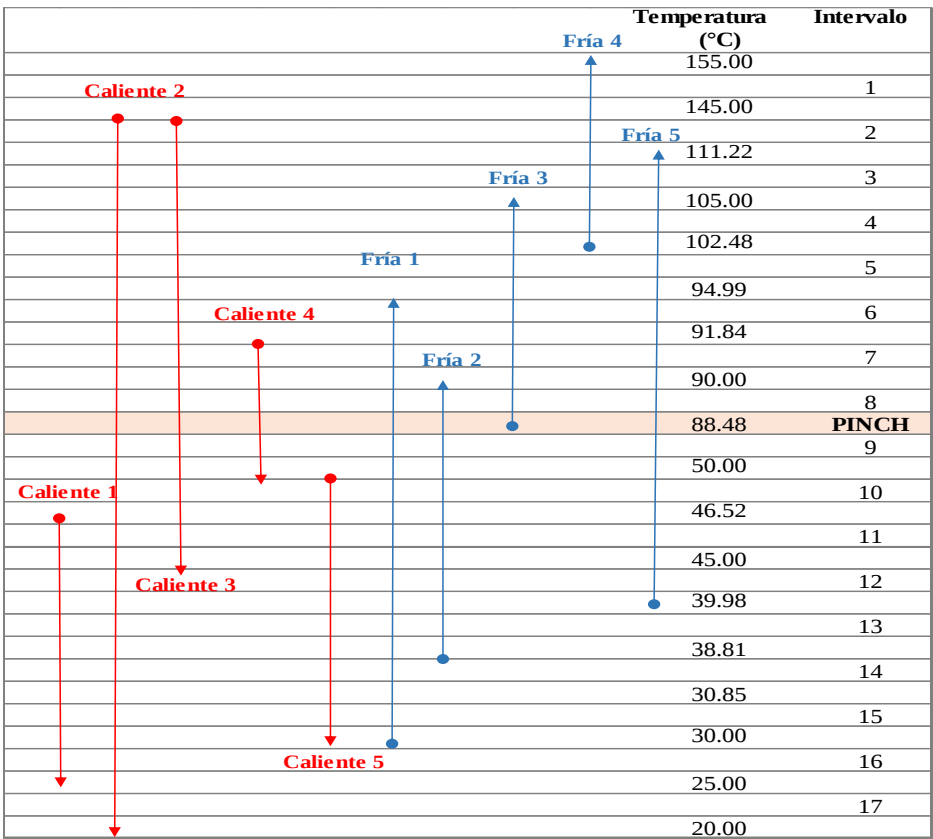


Figura 41. Diagrama intervalos de temperatura.

7.3.1.2 Programación matemática: El modelo matemático usado para la integración energética fue propuesto por Yee & Grossmann en 1990, en el cual se asumen mezclas isotérmicas en cada etapa, lo que simplifica significativamente su formulación, dado que no se consideran balances de calor no lineales. Para cada corriente, solo un balance general debe ser hecho entre cada etapa. Cabe aclarar, que estas etapas no están relacionadas con los intervalos de energía tenidos en cuenta en el análisis Pinch (Figura 41), dado que cada etapa es tratada como una variable a ser optimizada. Las etapas, hacen referencia al número máximo de corrientes frías o calientes del caso que se esté analizando.

Adicionalmente, se tiene en cuenta el uso de variables binarias para denotar la existencia de encuentros entre una corriente caliente con una corriente fría en la etapa. En el modelo, las áreas no son tratadas de manera explícita como una variable, en vez de esto son sustituidas en la función objetivo por la Ec. 0-4. A su vez, la diferencia de temperatura media logarítmica (LMTD) es reemplazada por la aproximación de Chen, donde ningún término logarítmico está involucrado, esto con el fin de disminuir las dificultades numéricas (Escobar & Trierweiler, 2013).

$$A = \frac{Q}{U * LMTD} \quad \text{Ec. 0-4}$$

Se tiene entonces que la aproximación de Chen es igual a:

$$LMTD_{ijk} = \left[(dt_{ijk})(dt_{ijk+1}) \left(\frac{dt_{ijk} + dt_{ijk+1}}{2} \right) \right]^{1/3}$$

Reemplazando queda:

$$A = \frac{Q}{U * \left[(dt_{ijk})(dt_{ijk+1}) \left(\frac{dt_{ijk} + dt_{ijk+1}}{2} \right) \right]^{1/3}}$$

Donde,

i: corrientes frías

j: corrientes calientes

k: etapa.

La Tabla 54 muestra los parámetros de ingreso al modelo, los cuales incluyen la capacidad calorífica de flujo, temperatura inicial y final de las corrientes frías y calientes, el costo de los servicios industriales y el coeficiente de película de la corriente individual tanto para las corrientes involucradas en el caso de optimización como para las utilidades. Los valores de los coeficientes de película se tomaron de Peters, Timmerhaus, & West, (2003).

Tabla 54.

Características de las corrientes utilizadas en la integración energética.

Etapa		Flujo (kg/h)	T _{in} (°C)	T _{fin} (°C)	CP* (kW/K)	h** (kW/m ² K)
Fría 1	Molienda	123107	25	89	146.26	3
Fría 2	Clarificación	384518	33	85	408.44	3
Fría 3	Clarificación	448954	83	100	505.48	3
Fría 4	Destilación	74039	97	150	332.85	3
Fría 5	HID	439058	34	106	441.76	3
Caliente 1	Neutralización	42670	52	30	468.07	3
Caliente 2	Destilación	14963	150	25	28.26	3
Caliente 3	Destilación	59075	150	50	370.86	3
Caliente 4	Tratamiento de vinazas	626939	96	55	703.81	3
Caliente 5	Tratamiento de vinazas	623302	55	35	688.94	3
UF***			20	25	-	5
UC****			155	145	-	10

* Capacidad calorífica del flujo, **h: Coeficiente de película, ***UF: Utilidades frías,
****UC: Calientes

La función objetivo busca minimizar el costo anual involucrando los costos de los servicios de calentamiento y enfriamiento, los cargos fijos para los intercambiadores y los costos de área para cada intercambiador. Su expresión matemática se muestra en la Ec. 0-5.

$$\begin{aligned} \min \sum_i \sum_j \sum_k CFz_{ijk} + \sum_i CFz_{cui} + \sum_j CFz_{huj} + \sum_i C_{cu}q_{cui} + \\ \sum_j C_{hui}q_{hui} + \sum_i \sum_j \sum_k C \left(\frac{q_{ijk}}{U_{ij}LMTD_{ijk}} \right)^\beta + \\ \sum_i C \left(\frac{q_{cui}}{U_{cuj}LMTD_{cui}} \right)^\beta + \sum_j C \left(\frac{q_{huj}}{U_{huj}LMTD_{huj}} \right)^\beta \end{aligned} \quad \text{Ec. 0-5}$$

Este modelo está sujeto a los balances de calor para cada corriente, para cada etapa, las temperaturas de ingreso, las cargas de los servicios calientes y fríos, las restricciones lógicas, las variables binarias de existencia de uniones y la mínima temperatura de aproximación. El Apéndice I muestra las ecuaciones que representan estas restricciones, así como la nomenclatura empleada para la escritura del modelo. Adicionalmente, el Apéndice C muestra el código ingresado en GAMS.

Como se mencionó en la metodología, se usó el software GAMS versión 24.4.6 para un sistema Windows 7 de 32 bits con un procesador Intel Core I3 y una RAM de 4 Gb para la solución del problema MINLP, usando el algoritmo BARON. La solución se encontró después de 12 iteraciones en el nodo 6, con un tiempo de ejecución de 50,07 minutos, obteniendo una red como la mostrada en la Figura 42; donde se puede observar que corrientes calientes pueden intercambiar calor con una corriente fría respectiva, y en qué etapa.

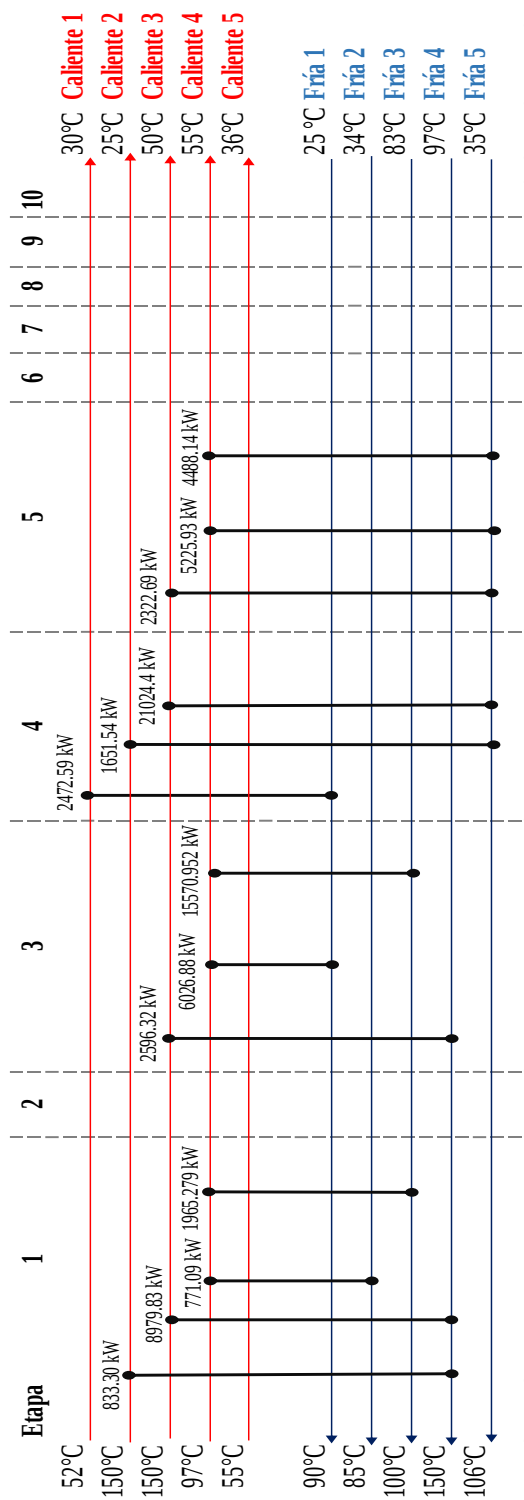


Figura 42. Red de intercambiadores de calor

El modelo también proporciona el área de los intercambiadores involucrados en la red integrada; esta área se muestra en la Tabla 54, donde el intercambiador que necesitaría mayor área de intercambio es el intercambio entre la corriente C3 y F5 en la etapa 4, por el contrario, la menor área requerida para el intercambio la presenta la unión de las corrientes C2 y F4, en la etapa 1.

Tabla 55.

Áreas de intercambiadores de calor después de integración energética.

Área	(m ²)
$A_{C1-F1-(4)}$	108,64
$A_{C2-F4-(1)}$	35,34
$A_{C2-F5-(4)}$	103,68
$A_{C3-F4-(1)}$	328,47
$A_{C3-F4-(3)}$	130,11
$A_{C3-F5-(4)}$	1.288,36
$A_{C3-F5-(5)}$	123,76
$A_{C4-F1-(3)}$	274,51
$A_{C4-F2-(1)}$	46,86
$A_{C4-F2-(3)}$	803,40
$A_{C4-F3-(1)}$	129,57
$A_{C4-F5-(5)}$	237,94
$A_{C5-F2-(5)}$	247,05

Así mismo el costo de las utilidades de calentamiento y enfriamiento para esta red se estableció en COP \$ 2.109,09 millones y COP \$ 589,05 millones, respectivamente, para un costo total anual de utilidades de COP \$179,1 millones. Al comparar los costos de calentamiento y enfriamiento calculados por el modelo con los encontrados aplicando la metodología pinch, se evidencia un

aumento de 10,5 % del costo para calentamiento y una reducción del 45,9 % del costo para enfriamiento.

Por otro lado, el número de intercambiadores requeridos utilizando programación matemática disminuye, pasando de 16 intercambiadores a 13. De igual forma, el mínimo costo anual total de la red calculado fue de COP \$ 2.698,14 millones, con un valor de costo de inversión de COP \$3.293,6 millones.

7.3.2 Integración másica. La reducción del consumo de agua fresca del esquema integrado de primera, segunda y tercera generación se realizó a través del desarrollo de una superestructura y un modelo de optimización global según lo expuesto por Ahmetović & Grossmann (2011). Como primer paso se determinaron las corrientes de proceso que se podrían considerar fuentes, cuáles las etapas del proceso que se consideran sumideros o depósitos y se identificaron las unidades de tratamiento. Luego, se procedió al desarrollo del modelo matemático como un problema NLP.

7.3.2.1 Generación de la superestructura: Para la generación de la superestructura se identificaron las etapas del proceso integrado que involucran el uso de agua, las cuales se resumen en la Tabla 55. Sin embargo, para el modelo matemático sólo se tuvo en cuenta el agua que se requiere para el proceso, no se incluye el agua necesaria como servicio industrial.

Según se puede observar en la Tabla 55, los efluentes de las etapas del proceso que se podrían considerar *fuentes* son los de la cachaza, los condensados de evaporación y los condensados de cristalización. Por otro lado, de acuerdo a ésta tabla, las unidades de proceso que se podrían considerar depósitos son la extracción de jugo (agua de imbibición), el tratamiento de jugo (agua

para lavado, agua-cal), la fermentación (agua para fermentación y lavado de CO₂) y la hidrólisis (agua para hidrólisis).

Sin embargo, las corrientes *fuentes* al provenir de etapas de proceso cuentan con la presencia de compuestos que deben ser removidos o disminuidos antes de ser direccionadas a otras unidades de proceso que requieran agua, esto se logra con el empleo de unidades intercepto. En este orden de ideas, en el proceso objeto de estudio, se tuvo en cuenta la sacarosa (C1) como parámetro restrictivo.

Tabla 56.

Etapas que involucran uso de agua en el proceso integrado 1G +2G+3G.

Etapas	Ingresas	Salen
Extracción de jugo	Agua de imbibición	-
	Agua de enfriamiento para los molinos.	
Tratamiento del jugo	Agua para lavado cachaza	Cachaza
	Agua - cal	
Concentración del jugo	Agua en forma de vapor	Condensados de evaporación
Producción de azúcar	Agua para refrigeración	Condensados de cristalización
Fermentación	Agua para fermentación	-
	Agua para lavado	
Separación	Agua para condensadores	Vinazas
	Agua para la caldera	
Cogeneración	Lavado de gases de caldera	-
	Refrigeración turbogeneradores	
Pretratamiento biomasa	Agua en forma de vapor	-
Hidrólisis	Agua para hidrólisis	-
Crecimiento microalgas	Agua para cultivo	-

La Tabla 57 muestra tanto el flujo de las corrientes denominadas fuentes, como la concentración de los parámetros presentes en las mismas.

Tabla 57

Características de las fuentes para el caso de estudio.

Fuentes		Flujo (kg/h)	C1* (ppm)
F1	Condensados	296.344,1	0,79
	evaporación		
F2	Condensados	29.662,41	2,41 x 10 ⁻⁴
	Cristalización		
F3	Cachaza	19.795,41	25.538,90

*C1: Sacarosa, **C2: DQO

Para la disminución de la concentración del parámetro C1 en los efluentes se propone el empleo de un sistema de ósmosis inversa asumiendo una remoción del 90% para la sacarosa (Ahmetovic, Martín, & Grossmann, 2010).

De otra parte, para este tipo de procedimientos, Ponce-Ortega et al (2010) recomiendan la inclusión, por cada contaminante analizado en el proceso, de un intercepto adicional “imaginario”, usado para propósitos de modelado, que se aplica cuando el “contaminante” no es tratado. Estos interceptos en el modelo se asumen con 0% de remoción, funcionando a modo de by-pass (Ponce-Ortega, El-Halwagi, & Jiménez-Gutiérrez, 2010).

La Tabla 58, muestra en resumen los interceptos tenidos en cuenta en el modelo con sus respectivos valores de reducción de contaminante.

Tabla 58

Unidades intercepto para la integración másica.

Intercepto		%Reducción de concentración	Parámetro
I1	Ósmosis inversa	90 %	Sacarosa
I2	Bypass	0 %	Sacarosa

Dado que el presente trabajo propone un re-uso de corrientes de proceso, es importante tener presente los límites permisibles de ingreso de concentración de “contaminantes” a la etapa. Es así como, el agua de imbibición debe poseer una buena capacidad de dilución de sacarosa, esto es, agua con una baja cantidad de sólidos disueltos a alta temperatura. De igual manera, es necesario que el agua para preparar la cal sea agua sin tratar, puesto que ésta va a componer el jugo, que será después concentrada para la obtención del azúcar. Así mismo, el agua para la dilución de la fermentación debe ser tratada para evitar su contaminación en esta etapa. Por el contrario, el agua para el lavado del CO₂ de la fermentación no presenta grandes restricciones, dado que será utilizada para retirar el etanol que es arrastrado con el gas carbónico (Mosqueira-Salazar, 2012).

Conforme a lo mencionado en el párrafo anterior, la Tabla 58 muestra las unidades depósitos seleccionadas, donde la concentración permitida por parámetro se supuso en un 10% del total de la corriente al ingreso para la sacarosa (C1) en las unidades de depósito agua cachaza y agua lavado CO₂. Adicionalmente, se tiene en cuenta un depósito denominado agua de desecho, al cual ingresarían aquellas corrientes que no puedan ser reutilizadas.

Tabla 59.

Concentración mínima permitida para las unidades depósito.

Unidades depósitos		Flujo (kg/h)	Concentración permitida C1 %
D1	Extracción de jugo	123.107	0
D2	Clarificación (Agua - cal)	3.016,28	0
D3	Clarificación (Agua cachaza)	23.073,39	10
D4	Fermentación (Agua fermentación)	14.915,54	0
D5	Fermentación (Agua lavado CO ₂)	4.863,68	10
D6	Hidrólisis	481.317	0

El siguiente paso, una vez seleccionadas las corrientes fuentes, las etapas sumidero y definidos los interceptos, fue la elaboración de la superestructura como se muestra en la Figura 43.

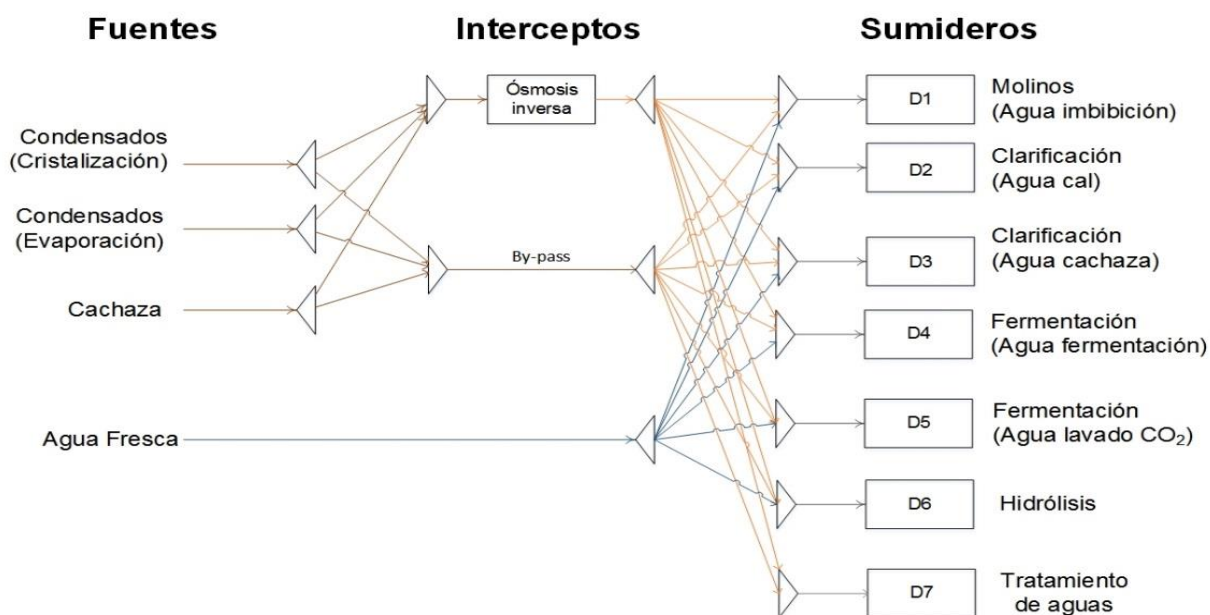


Figura 43. Superestructura generada para integración másica.

7.3.2.2 Desarrollo del modelo matemático: El modelo matemático usado en el presente trabajo se basó en lo expuesto por Ahmetović, Martín & Grossmann (2010), teniendo en cuenta la superestructura de la Figura 41. Esta superestructura consta de corrientes de proceso fuente, una corriente de agua fresca, unidades interceptos, unidades de proceso que requieren agua (depósito) y finalmente, una unidad que se denominó agua de desecho. El modelo considera todas las posibles uniones entre las fuentes con los interceptos, de estos a los depósitos y entre ellos mismos. Cada intercepto considera un porcentaje de remoción de contaminante y cada depósito posee una restricción de concentración permitida de ingreso de contaminante.

El modelo matemático consta de balances de masa para el agua para cada contaminante tenido en cuenta y se formuló como un NLP generando un óptimo global. La función objetivo busca minimizar el costo total de la red de agua e incluye términos del costo de inversión de las unidades intercepto, el costo operativo y el costo del agua fresca.

El costo operativo se asumió como un tercio del costo de inversión de acuerdo con lo planteado por Ahmetović, Martín & Grossmann (2010). El cálculo del costo de inversión del sistema de ósmosis inversa se muestra en el Apéndice C y sus costos se muestran en la Tabla 59. El intercepto by-pass tiene cero costos.

Tabla 60

Costo inversión unidades intercepto

Unidades intercepto	Costo inversión (COP)*
Ósmosis inversa	3.085 millones

*Costos a 2016

7.3.2.3 Modelo matemático: A continuación, se describe el modelo matemático usado para llevar a cabo la integración másica propuesta en el presente trabajo. El código ingresado a GAMS se muestra en el Apéndice J.

Se considera que cada fuente ingresa a un “separador” que distribuirá una fracción del flujo hacia los “mezcladores” antes de ingresar a las unidades intercepto. La Ec. 0-6 muestra el balance general de los separadores de las fuentes, en esta ecuación la concentración de salida es igual a la de entrada.

$$FUF_r^{out} = \sum_{i \in UI} FFI_{r,i} + FFO_r + \sum_{d \in UD} FFD_{r,d} \quad \forall r \in UF \quad \text{Ec. 0-6}$$

Donde:

FUF_r^{out} : Flujo de salida la fuente en la unidad r

$FFI_{r,i}$: Flujo de la unidad fuente r a la unidad de intercepto i

FFO_r : Flujo de la fuente de la unidad r al mezclador final

$FFD_{r,d}$: Flujo de la unidad fuente r a la unidad de depósito d

La Ec. 0-7 muestra el balance general para los mezcladores antes del ingreso a las unidades intercepto y la Ec. 0-8 muestra el balance por componentes y/o propiedades en los mezcladores antes de ingresar a los interceptos.

$$FUI_i^{entr} = \sum_{r \in UF} FFI_{r,i} \quad \forall i \in U \quad \text{Ec. 0-7}$$

Donde:

FUI_i^{entr} : Flujo de entrada en la unidad de intercepto i .

$$FUI_i^{entr} * xUI_{i,j}^{entra} = \sum_{r \in UF} FFI_{r,i} * xUF_{r,j} + \sum_{i' \in UI \cup i' \neq i} FFI_{i',i} * xUI_{i',j}^{salida} \quad \forall i \in UI, \forall j$$

Ec. 0-8

A su vez, las Ec. 0-9 y las Ec. 0-10 muestran el balance general del intercepto y por contaminante j , respectivamente.

$$FUI_i^{entr} = FUI_i^{salida} \quad \forall i \in UI \quad \text{Ec. 0-9}$$

$$xUI_{i,j}^{salida} = \beta_{UI,i,j} * xUI_{i,j}^{entrada} \quad \forall i \in UI, \forall j \quad \text{Ec. 0-10}$$

$$\beta_{UI,i,j} = \left(1 - R_{i,j}/100\right) \quad \forall i \in UI, \forall j$$

Una vez la corriente sale de un intercepto pasa a un separador para luego ser distribuido a las unidades depósitos, la Ec. 0-11 muestra el balance de los dichos separadores.

$$FUI_i^{salida} = \sum_{d \in UD} FPO_{i,d} + \sum_{i' \in UI} FFI_{i',i} \quad \forall i \in UI \quad \text{Ec. 0-11}$$

Donde:

FPO_i : Flujo que va desde la unidad intercepto i hacia el mezclador final del depósito d .

$FI_{i',i}$: Flujo de la unidad de intercepto i a la unidad de intercepto i' .

Antes del ingreso a las unidades depósitos, se supone el uso de mezcladores, para los cuales la Ec. 0-12 muestra el balance global, y la Ec. 0-13 el balance por componente.

$$F^{entrada}_d = F_{fresca} + \sum_{r \in UF} FPO_{i,d} \quad \forall d, \quad d \in UD \quad \text{Ec. 0-12}$$

Donde:

$F^{entrada}_d$: Flujo de entrada a los depósitos.

$$F^{entrada}_d * xUD_{d,j} = \sum_{i \in UD} FPO_{i,d} * xUI_{i,j}^{salida} \quad \forall d \in UD, \forall j \quad \text{Ec. 0-13}$$

Donde:

$xUD_{d,j}$: La concentración del componente j en el flujo de salida de las unidades depósitos.

Finalmente, la función objetivo elaborada para la optimización del problema planteado se muestra en la Ec. 0-14.

$$\begin{aligned} \text{Min } z = & AR * \sum_{i \in UI} CIUI * (FUI_i^{salida})^\alpha + H * \sum_{i \in UI} COI_i * \\ & FUI_i^{salida} + H * F_{fresca} * CU_{agua fresca} \end{aligned} \quad \text{Ec. 0-14}$$

Donde:

H: Horas de operación de la planta por año

CFUF: Costo del flujo de las unidades fuentes

CIUI: Costo de inversión de las unidades intercepto

α : Exponente del costo para la unidad intercepto

COI_i: Costo operativo de la unidad intercepto.

Las ecuaciones anteriormente mostradas (Ec. 0-4 a Ec. 0-14), representan el modelo matemático solucionado con ayuda de GAMS, usando el algoritmo BARON obteniendo los resultados mostrados a continuación.

7.3.2.4 Solución del modelo: El modelo considera como parámetros de ingreso: las concentraciones iniciales por contaminante para cada fuente, la concentración máxima permitida para el ingreso a depósitos, la concentración del contaminante en la fuente fresca, el porcentaje de remoción del contaminante dado en el intercepto al que ingresa, el costo del flujo de la fuente fresca, que para el presente caso se tomó como 3.756 COP\$/m³ (Carvajal, Gómez, & Cardona, 2016a), el costo de inversión de las unidades intercepto, el costo operativo de la unidad intercepto, el flujo de salida de la fuente y el flujo entrada a la unidad depósito.

La solución se encontró después de 915 iteraciones en el nodo 915, con un tiempo de ejecución de 7.3 segundos, obteniendo una distribución de las corrientes como se puede observar en la Figura 44.

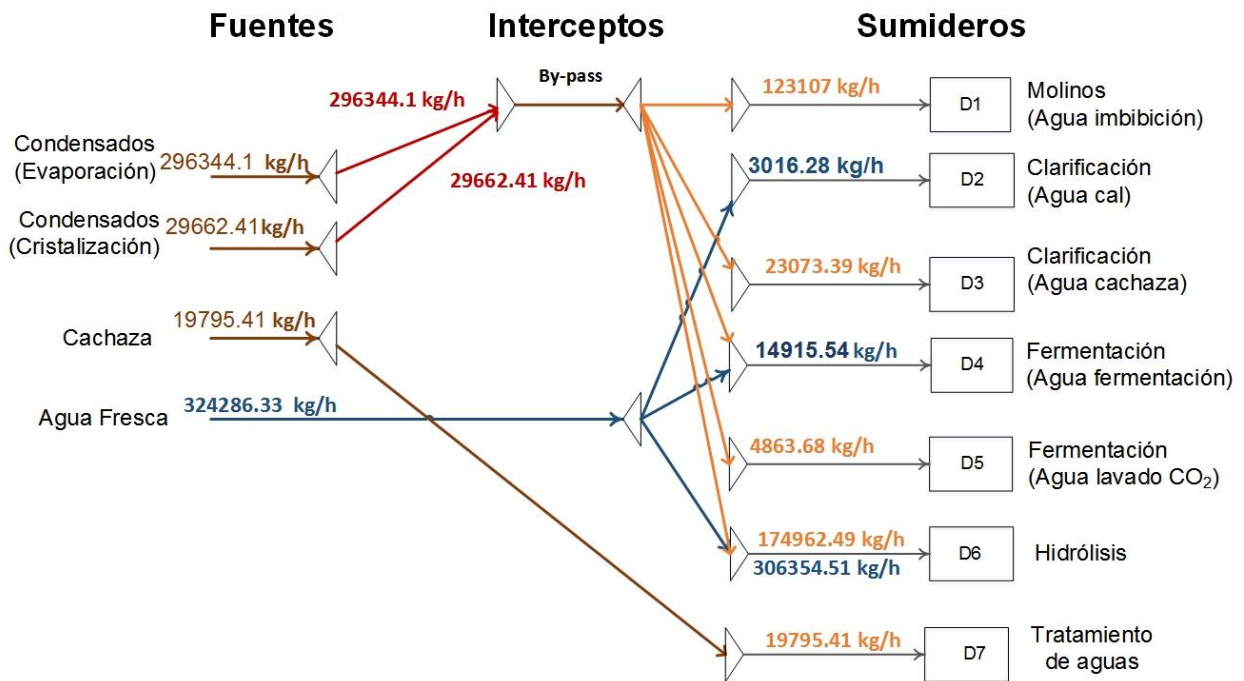


Figura 44. Superestructura después de la optimización realizada para la integración másica.

La Figura 44 muestra que la cachaza no puede ser re-usada para suplir demandas de agua en otras unidades de proceso, dado que no cumplen los requerimientos de concentración mínima permitida de ingreso establecidos para el caso de estudio. Éstas corrientes, por tanto, son direccionadas al depósito 7 (tratamiento de agua).

El 100 % de los condensados de evaporación y cristalización respectivamente, son utilizados por el modelo para suplir los requerimientos de agua de las unidades depósito uno, tres y cinco, que corresponden a agua de imbibición, agua de lavado para CO₂ en la fermentación, agua para la cachaza en la clarificación, respectivamente. Cabe resaltar, que la solución proporcionada no

considera el uso de ninguno de los interceptos propuestos, por el contrario, direcciona las corrientes a través del bypass (intercepto imaginario) dado que, aún sin pasar previamente por una unidad intercepto, la corriente cumple con las restricciones de ingreso de concentraciones a los depósitos establecidas en el presente trabajo.

Adicional a lo anterior, de acuerdo a los resultados obtenidos, la cantidad de agua fresca que se necesita, se usa para las unidades depósito clarificación (agua cal), agua para fermentación y el 63,65 % del agua para la hidrólisis.

En general, el modelo matemático empleado para la integración másica del presente caso de estudio, muestra una reducción de consumo de agua fresca del 49,87 %, con un costo total anual de COP\$ 10.699 millones.

7.4 Análisis exergético

Luego de la integración energética y másica se realizó una evaluación exergética, en la Tabla 61, se presenta el valor de eficiencia e irreversibilidad para cada etapa de procesamiento.

Tabla 61

Análisis exergético del proceso integrado.

Etapas de Procesamiento	Análisis Exergético	
	Irreversibilidad (kJ/s)	Eficiencia %
Molienda	1.358,92	87
Clarificación	2.559,04	93
Evaporación	5.265,07	90
Cristalización	7.523,66	95,68

Tabla 61. *Continuación*

Etapa de Procesamiento	Análisis Exergético	
	Irreversibilidad (kJ/s)	Eficiencia %
Hidrolisis-Fermentación	31.941,06	60
Pretratamiento	32.602,55	82,36
Tratamiento de Vinazas	18.424,32	95
Cultivo	78.742,36	85
Disrupción y extracción de lípidos	32.004,23	62
Obtención de Biodiesel	59.160,14	63
Separación (Obtención de Bioetanol)	14.522,36	90
Cogeneración	40.614,43	40

Para las etapas: extracción de jugo y clarificación; de acuerdo con los resultados obtenidos en la integración másica y energética; el agua necesaria y los requerimientos de calentamiento, fueron suplidos por otras corrientes de proceso. En consecuencia, se identificó una disminución de 15 % en la irreversibilidad en comparación con el resultado obtenido en primera generación debido a la no utilización de servicios industriales.

En la cristalización se utilizaron los condensados obtenidos para suplir la demanda de agua en las diversas unidades del proceso, a través de la integración másica; esto disminuye la exergía perdida de la etapa y por ende el valor de irreversibilidad disminuye en 10 %.

En la etapa de hidrólisis y fermentación (SSF), el CO₂ producido fue empleado como fuente de carbono en el crecimiento de las microalgas y el agua necesaria en ésta etapa, para el lavado de CO₂ y el 36% del agua para la hidrólisis, fue suplida por los condensados provenientes de cristalización y evaporación.

En la etapa de separación, la vinaza que no se recircula fue direccionada para la digestión anaerobia y los requerimientos de enfriamiento y calentamiento la fase de concentración (tamices moleculares) fueron suplidas por corrientes de proceso; lo que disminuyó la irreversibilidad y aumentó la eficiencia del proceso.

La digestión anaerobia utilizó la vinaza proveniente de la etapa de separación y la corriente proveniente de la etapa de pretatamiento la cual es rica en xilosa; obteniendo biogás que se utiliza como combustible en la etapa de cogeneración. El cultivo de la microalga, emplea las corrientes de CO₂ como fuente de carbono, el digerido de la digestión anaerobia como medio de cultivo y nutrientes, lo cual sustituye la cantidad de agua requerida.

8. Conclusiones y recomendaciones generales

Fue establecida una novedosa topología que integra los procesos de producción de bioetanol de primera, segunda y tercera generación bajo el esquema de bio-refinería. Se definió el esquema integrado teniendo en cuenta las etapas en común de los procesos individuales (fermentación, destilación) y utilizando corrientes intermedias y residuales como bagazo de caña, vinaza y CO₂, lo que disminuye notablemente el impacto ambiental generado en los procesos individuales y aumenta eficiencia del proceso productivo.

La aplicación del análisis exergético realizado sobre los procesos de producción de bioetanol 1G, 2G y 3G y la integración de los mismos en un solo diagrama de flujo (bio-refinería) muestra las ventajas el aprovechamiento de corrientes intermedias o secundarias de unos en otros, como el caso del bagazo (de 1G a 2G), las melazas (de 1G a 2G), las vinazas (de 1G a 2G), las pentosas

(de 2G a 3G), el CO₂ (de 1G y 2G a 3G), el digerido (de 2G a 3G) y el biogás (de 2G a 3G). Esto incrementa notablemente la eficiencia de uso de las materias primas y reduce el impacto ambiental generado por cada proceso de forma individual. Adicionalmente, la inclusión dentro del esquema de procesamiento de productos con alto valor agregado obtenidos a partir de microalgas aumenta el potencial de viabilizar económicamente la propuesta integrada.

Con el desarrollo de este trabajo de investigación se demostró alta eficacia de las herramientas de análisis exergético ya que permitió identificar las ineficiencias termodinámicas de los esquemas analizados. Los resultados relacionados con la eficiencia exergética identifican que las reacciones químicas involucradas en las etapas de hidrólisis, fermentación y cogeneración representan las principales causas de irreversibilidades y destrucción de exergía en la producción de bioetanol y la producción de energía utilizando bagazo de caña. Por otro lado, el esquema integrado para la producción de bioetanol presenta una mayor eficiencia exergética comparada con los esquemas individuales.

La aplicación de la metodología de análisis exergético a los procesos de producción de bioetanol de primera, segunda y tercera generación, de forma individual, permitió identificar en cada uno de ellos, los lugares que son susceptibles de mejora (por integración, aprovechamiento de corrientes intermedias o cambio de tecnología) con el propósito de incrementar la eficiencia de uso de las materias primas empleadas.

En el caso de la cogeneración donde se encuentra presente la reacción con el mayor nivel de destrucción de exergía, su uso está justificado en que es la vía más económica y conocida de procesar el bagazo para recuperar parte de su poder energético.

Mediante la aplicación de la metodología de integración energética con un modelo matemático MINLP fue establecida una estrategia para la disminución del consumo de agua de enfriamiento

con el mínimo costo en la red de intercambiadores de calor. Por otro lado, la aplicación de un modelo NLP para la integración másica permitió la disminución del consumo de agua fresca aprovechando las corrientes con disponibilidad de agua para reúso dentro del proceso.

El proceso integrado, inicialmente de forma heurística, para la producción de bioetanol incluyendo tecnologías de diferentes generaciones, fue susceptible de integración tanto energética como másica, lo que pudo probarse a través de la construcción y resolución de problemas de programación matemática MINLP y NLP, respectivamente. Las soluciones calculadas condujeron, de una parte, a la determinación de una red de intercambiadores de calor con el mínimo costo que reduce el consumo de servicios de calentamiento y enfriamiento del proceso, y de otra, a la síntesis de una superestructura que disminuye el consumo de agua fresca mediante el reúso eficiente de las corrientes de agua al interior del mismo.

Es necesario resaltar la importancia de escalar de forma experimental la ruta de producción de bioetanol de tercera generación en trabajos de investigación futuros y así validar los resultados obtenidos en ésta investigación teniendo en cuenta la integración de las corrientes provenientes de los esquemas de 1 y 2 generación.

Finalmente, para trabajos futuros sería recomendable incluir un análisis termo económico en la evaluación del proceso integrado para la producción de bioetanol a partir de caña de azúcar y biomasa de microalga ya que permite una toma decisiones teniendo en cuenta el aspecto económico.

9. Novedad científica

a) Apropiación social del conocimiento

Esta investigación permitió la publicación de 3 artículos en revistas indexadas por Colciencias en categorías A2 y la participación en 9 eventos científicos internacionales:

Artículos publicados:

- Pereira-hernandez, X. I., Quintero-dallos, V., & Barragán, D. (2015). Joint Production of First and Second Generation Bioethanol : Colombian CASE, 43(Fedebiocombustibles 2013), 1477–1482. <http://doi.org/10.3303/CET1543247>.
- Quintero, V., Pineda, R., Valderrama, C., Hernandez, L., & Kafarov, V. (2016). A methodology for linear modeling applied to process synthesis of ethanol from sugarcane bagasse. *26th European Symposium on Computer Aided Process Engineering – ESCAPE 26*, 2247–2252. Retrieved from <http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-444-63428-3.50379-9>.
- Quintero, V., Valderrama, C., Ortiz, D., & Kafarov, V. (2016). Conceptual Framework for the Production of Bioethanol and Byproducts from Microalgae Biomass. *Chemical Engineering Transactions*, 49(1), 391–396. <http://doi.org/10.3303/CET1649066>

Referencias Bibliográficas

- Acién, F. G., Fernández, J. M., & Molina-Grima, E. (2013). Economics of Microalgae Biomass Production. *Biofuels from Algae*, pp. 313–325. Disponible en: <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-59558-4.00014-0>
- Ahmetovic, E., & Grossmann, I. E. (2011). Global Superstructure Optimization for the Design of Integrated Process Water Networks. *American Institute of Chemical Engineers*, 52, pp. 434–457. Disponible en: <https://doi.org/10.1002/aic.12276>
- Ahmetovic, E., Martín, M., & Grossmann, I. E. (2010). Optimization of energy and water consumption in corn-based ethanol plants. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 49(17), pp. 7972–7982. Disponible en: <https://doi.org/10.1021/ie1000955>
- Alotaibi, M. (2005). *Productivity enhancement through process integration*. Texas A&M.
- Arora, R., & M. Belle, E. (2012). Biotechnological Applications of Extremophiles: Promise and Prospects. In *Life at Extremes. Environments, Organisms and Strategies for Survival*. Malta. pp. 498–521
- Arshad, M., & Ahmed, S. (2015). Cogeneration through bagasse: A renewable strategy to meet the future energy needs. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 54, pp. 732–737. Disponible en: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.10.145>
- Asocaña. (2016). *Cogeneración*. Disponible en: <http://www.asocana.org/modules/documentos/10392.aspx>
- Asocaña. (2017). El Sector Azucarero Colombiano, más que azúcar, una fuente de energía renovable para el país. *BioEtanol*, 7. Disponible en:

<http://www.asocana.org/modules/documentos/10392.aspx>

ASOCAÑA. (2016). *Informe Anual 2015-2016*. Disponible en:

<http://www.asocana.org/modules/documentos/11992.aspx>

Aspen Technology, I. (2014). Aspen Plus. Cambridge, Ma.

Bakshi, B. R., Gutowski, T., & Sekulic, D. P. (2011). *Thermodynamics and the Destruction of Resources. Thermodynamics and the Destruction of Resources*. Disponible en:

<https://doi.org/10.1017/CBO9780511976049>

Ballesteros, M., Oliva, J. M., Negro, M. J., Manzanares, P., & Ballesteros, I. (2004). Ethanol from lignocellulosic materials by a simultaneous saccharification and fermentation process (SFS) with *Kluyveromyces marxianus* CECT 10875. *Process Biochemistry*, 39(12), pp. 1843–1848. Disponible en: <https://doi.org/10.1016/j.procbio.2003.09.011>

Bao, B., Ng, D. K. S., Tay, D. H. S., Jiménez-Gutiérrez, A., & El-Halwagi, M. M. (2011). A shortcut method for the preliminary synthesis of process-technology pathways: An optimization approach and application for the conceptual design of integrated biorefineries. *Computers & Chemical Engineering*, 35(8), pp. 1374–1383. Disponible en: <https://doi.org/10.1016/j.compchemeng.2011.04.013>

Barragán, D. (2014). *Simulación y análisis exergético del proceso de producción dual azúcar etanol Caso Colombiano*. Universidad Industrial de Santander.

Bastiaens, L., Roy, S. Van, Thomassen, G., & Elst, K. (2017). Biorefinery of algae: Technical and economic considerations. In C. Gonzales-Fernandez & R. Muñoz (Eds.), *Microalgae-Based Biofuels and Bioproducts*. pp. 327–346. India: Elsevier. Disponible en: <https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-08-101023-5.00014-5>

Behera, S., Singh, R., Arora, R., Sharma, N. K., Shukla, M., & Kumar, S. (2015). Scope of Algae

- as Third Generation Biofuels. *Frontiers in Bioengineering and Biotechnology*, 2 (February), pp. 1–13. Disponible en: <https://doi.org/10.3389/fbioe.2014.00090>
- Biegler, L. T., & Grossmann, I. E. (2004). Retrospective on optimization. *Computers and Chemical Engineering*, 28(8), pp. 1169–1192. Disponible en: <https://doi.org/10.1016/j.compchemeng.2003.11.003>
- Candido, R. G., Godoy, G. G., & Gonçalves, A. R. (2017). Characterization and application of cellulose acetate synthesized from sugarcane bagasse. *Carbohydrate Polymers*, 167, pp. 280–289. Disponible en: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2017.03.057>
- Carvajal, J. C., Gómez, Á., & Cardona, C. A. (2016a). Bioresource Technology Comparison of lignin extraction processes: Economic and environmental assessment. *Bioresource Technology*, 214, pp. 468–476. Disponible en: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.04.103>
- Carvajal, J. C., Gómez, Á., & Cardona, C. A. (2016b). Comparison of lignin extraction processes: Economic and environmental assessment. *Bioresource Technology*, 214, pp. 468–476. Disponible en: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.04.103>
- Çengel, Y., & Boles, M. (2015). Exergy. In *Thermodynamics: an engineering approach* (Eighth). New York. pp. 421–468
- Cenicaña. (2015). Centro de Investigación de la Caña de Azúcar de Colombia. Disponible en: <http://www.cenicana.org/web/>
- CENICAÑA. (2008). CENICAÑA - Proceso de obtención de azúcar. Retrieved July 7, 2017, Disponible en: http://www.cenicana.org/pop_up/fabrica/diagrama_obtencion.php
- Chen, C. Y., Zhao, X. Q., Yen, H. W., Ho, S. H., Cheng, C. L., Lee, D. J., ... Chang, J. S. (2013). Microalgae-based carbohydrates for biofuel production. *Biochemical Engineering Journal*, 78, pp. 1–10. Disponible en: <https://doi.org/10.1016/j.bej.2013.03.006>

- Cortez, L. A. B. (2010). *Bioetanol de Cana-de-açúcar*.
- Cuellar-Bermudez, S. P., Aguilar-Hernandez, I., Cardenas-Chavez, D. L., Ornelas-Soto, N., Romero-Ogawa, M. A., & Parra-Saldivar, R. (2015). Extraction and purification of high-value metabolites from microalgae: Essential lipids, astaxanthin and phycobiliproteins. *Microbial Biotechnology*, 8(2), pp. 190–209. Disponible en: <https://doi.org/10.1111/1751-7915.12167>
- da Silva, A. R. G., Torres Ortega, C. E., & Rong, B.-G. (2016). Techno-economic analysis of different pretreatment processes for lignocellulosic-based bioethanol production. *Bioresource Technology*, 218, pp. 561–570. Disponible en: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.07.007>
- Dalrymple, O. K., Halfhide, T., Udom, I., Gilles, B., Wolan, J., Zhang, Q., & Ergas, S. (2013). Wastewater use in algae production for generation of renewable resources: a review and preliminary results. *Aquatic Biosystems*, 9(1), pp. 2. Disponible en: <https://doi.org/10.1186/2046-9063-9-2>
- Dias, M. O. S., Ensinas, A. V., Nebra, S. A., Maciel Filho, R., Rossell, C. E. V, & Maciel, M. R. W. (2009). Production of bioethanol and other bio-based materials from sugarcane bagasse: Integration to conventional bioethanol production process. *Chemical Engineering Research and Design*, 87(9), pp. 1206–1216. Disponible en: <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2009.06.020>
- Dincer, I., & Rosen, M. (2007a). Efficiencies and other measures of merit. In *EXERGY: Energy, Environment and Sustainable Development*. pp. 32. Elsevier.
- Dincer, I., & Rosen, M. (2007b). Exergy of flows. In *EXERGY: Energy, Environment and Sustainable Development*. pp. 27. Elsevier.
- Dincer, I., & Rosen, M. A. (2015). *Exergy Analysis of Heating, Refrigerating and Air*

Conditioning: Methods and Applications. Exergy Analysis of Heating, Refrigerating and Air Conditioning: Methods and Applications. Disponible en: <https://doi.org/10.1016/C2013-0-06800-4>

Du, C., Lin, S. K. C., Koutinas, A., Wang, R., Dorado, P., & Webb, C. (2008). A wheat biorefining strategy based on solid-state fermentation for fermentative production of succinic acid. *Bioresource Technology*, 99(17), pp. 8310–8315. Disponible en: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2008.03.019>

Edgar, T. F. ., Himmelblau, D., & Lasdon, L. (2001). 1 The nature and organization of optimization problems. In *Optimization of chemical processes*. pp. 4, 7–8. Disponible en: <http://www.nhmnc.info/wp-content/uploads/fbpdfs2014/Optimization-of-Chemical-Processes-by-David-M-Himmelblau-Complete-Book-.pdf>

El-Halwagi, M. M. (2012a). Chapter 14 – Overview of Optimization. In *Sustainable Design Through Process Integration*. pp. 255–286. Disponible en: <https://doi.org/10.1016/B978-1-85617-744-3.00014-X>

El-Halwagi, M. M. (2012b). Chapter 19 – Mathematical Techniques for the Synthesis of Heat-Exchange Networks. In *Sustainable Design Through Process Integration*. pp. 345–356. Disponible en: <https://doi.org/10.1016/B978-1-85617-744-3.00019-9>

El-Halwagi, M. M. (2012c). Chapter 3 – Benchmarking Process Performance Through Overall Mass Targeting. In *Sustainable Design Through Process Integration*. pp. 63–88. Disponible en: <https://doi.org/10.1016/B978-1-85617-744-3.00003-5>

El-Halwagi, M. M. (2012d). Chapter 7 – Heat Integration. In *Sustainable Design Through Process Integration*. pp. 147–163. Disponible en: <https://doi.org/10.1016/B978-1-85617-744-3.00007-2>

El-Halwagi, M. M. (2012e). *Sustainable Design Through Process Integration*. Elsevier.

Disponible en: <https://doi.org/10.1016/B978-1-85617-744-3.00026-6>

El-Halwagi, M. M. (2012f). *Sustainable design through process integration : fundamentals and applications to industrial pollution prevention, resource conservation, and profitability enhancement*. Butterworth-Heinemann.

Escobar, M., & Trierweiler, J. O. (2013). Optimal heat exchanger network synthesis: A case study comparison. *Applied Thermal Engineering*, 51(1–2), pp. 801–826. Disponible en: <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2012.10.022>

European Biofuels Technology Platform. (2016). *Beta Renewables – commercial plant in Crescentino, Italy*.

Fedebiocombustibles. (2013). *Cifras Informativas del Sector Biocombustibles: etanol de caña anhidro*.

Federación Nacional de Biocombustibles. (2016). FedeBiocombustibles. Retrieved July 9, 2016, Disponible en: <http://www.fedebiocombustibles.com/>

Federación Nacional de Combustibles. (2017). En Colombia tenemos un gran potencial de producir energía por medio de biomasa: MinMinas. Retrieved May 22, 2017, Disponible en: <http://www.fedebiocombustibles.com/nota-web-id-2792.htm>

Foo, D. C. Y., El-Halwagi, M. M., & Tan, R. R. (2017). Process Integration for Sustainable Industries. In *Encyclopedia of Sustainable Technologies*. pp. 117–124. Disponible en: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-409548-9.10032-6>

GAMS Development Corporation. (2017). synheat.gms : Simultaneous Optimization for Heat Synthesis. Retrieved August 26, 2017, Disponible en: https://www.gams.com/latest/gamslib_ml/libhtml/gamslib_synheat.html

- García, B. (2016). *Secuencia de extracción de metabolitos presentes en biomasa microalgal obtenida a partir del aprovechamiento de vinazas como medio de cultivo*. Universidad Industrial de Santander.
- Ghasemi Naghdi, F., González González, L. M., Chan, W., & Schenk, P. M. (2016). Progress on lipid extraction from wet algal biomass for biodiesel production. *Microbial Biotechnology*, 9(6), pp. 718–726. Disponible en: <https://doi.org/10.1111/1751-7915.12360>
- Giuliano, A., Cerulli, R., Poletto, M., Raiconi, G., & Barletta, D. (2014). *Optimization of a multiproduct lignocellulosic biorefinery using a MILP Approximation*. *Computer Aided Chemical Engineering* (Vol. 33). Elsevier. Disponible en: <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63455-9.50072-6>
- González-Delgado, Á., & Kafarov, V. (2011). Microalgae based Biorefinery: Issues to consider., 4, pp. 5–22.
- Günérken, E., D'Hondt, E., Eppink, M. H. M., Garcia-Gonzalez, L., Elst, K., & Wijffels, R. H. (2015). Cell disruption for microalgae biorefineries. *Biotechnology Advances*, 33(2), pp. 243–260. Disponible en: <https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2015.01.008>
- Haghighi Mood, S., Hossein Golfeshan, A., Tabatabaei, M., Salehi Jouzani, G., Najafi, G. H., Gholami, M., & Ardjmand, M. (2013). Lignocellulosic biomass to bioethanol, a comprehensive review with a focus on pretreatment. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 27, pp. 77–93. Disponible en: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2013.06.033>
- Hamelinck, C. N., Van Hooijdonk, G., & Faaij, A. P. C. (2005). Ethanol from lignocellulosic biomass: Techno-economic performance in short-, middle- and long-term. *Biomass and Bioenergy*, 28(4), pp. 384–410. Disponible en: <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2004.09.002>

- Hamelinck, C., Van Hooijdonk, G., & Cornelis, A. (2003). *Prospects for Ethanol from Lignocellulosic Biomass: Techno-economic Performance as Development Progresses*. Utrecht University.
- Harun, R., & Danquah, M. K. (2011). Influence of acid pre-treatment on microalgal biomass for bioethanol production. *Process Biochemistry*, 46(1), pp. 304–309. Disponible en: <https://doi.org/10.1016/j.procbio.2010.08.027>
- Higa, M., Freitas, A. J., Bannwart, A. C., & Zemp, R. J. (2009). Thermal integration of multiple effect evaporator in sugar plant. *Applied Thermal Engineering*, 29(2–3), pp. 515–522. Disponible en: <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2008.03.009>
- Ho, S. H., Huang, S. W., Chen, C. Y., Hasunuma, T., Kondo, A., & Chang, J. S. (2013). Bioethanol production using carbohydrate-rich microalgae biomass as feedstock. *Bioresource Technology*, 135, pp. 191–198. Disponible en: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.10.015>
- Hugot, E. (1986). *Handbook of Cane Sugar Engineering* (Third). Amsterdam: Elsevier.
- Ingenio Providencia. (2016). *Procesos Ingenio Providencia*. Disponible en: http://www.ingprovidencia.com/wp-content/uploads/2016/05/Procesos_de_Ingenio_Providencia.pdf
- Jankowska, E., Sahu, A. K., & Oleskowicz-Popiel, P. (2017a). Biogas from microalgae: Review on microalgae's cultivation, harvesting and pretreatment for anaerobic digestion. Disponible en: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.11.045>
- Jankowska, E., Sahu, A. K., & Oleskowicz-Popiel, P. (2017b). Biogas from microalgae: Review on microalgae's cultivation, harvesting and pretreatment for anaerobic digestion. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 75(October 2015), pp. 692–709. Disponible en: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.11.045>

- Jiménez, A. (2003). Parte II. Optimización. In *Diseño de procesos en ingeniería química*. México: Reverté. pp. 60,80.
- Kadam, K. L., & Schmidt, S. L. (1997). Evaluation of *Candida acidothermophilum* in ethanol production from lignocellulosic biomass. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 48(6), pp. 709–713. Disponible en: <https://doi.org/10.1007/s002530051120>
- Kim, J. H., Lee, J. C., & Pak, D. (2011). Feasibility of producing ethanol from food waste. *Waste Management*, 31(9–10), pp. 2121–2125. Disponible en: <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2011.04.011>
- Klemeš, J. J., & Kravanja, Z. (2013). Forty years of Heat Integration: Pinch Analysis (PA) and Mathematical Programming (MP). *Current Opinion in Chemical Engineering*, 2(4), pp. 461–474. Disponible en: <https://doi.org/10.1016/j.coche.2013.10.003>
- Klemeš, J. J., Varbanov, P. S., & Kravanja, Z. (2013). Recent developments in Process Integration. *Chemical Engineering Research and Design*, 91(10), pp. 2037–2053. Disponible en: <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2013.08.019>
- Koller, M., Muhr, A., & Braunegg, G. (2014). Microalgae as versatile cellular factories for valued products. *Algal Research*, 6(PA), pp. 52–63. Disponible en: <https://doi.org/10.1016/j.algal.2014.09.002>
- Lam, M. K., & Lee, K. T. (2015). *Bioethanol Production from Microalgae. Handbook of Marine Microalgae: Biotechnology Advances*. Elsevier Inc. Disponible en: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-800776-1.00012-1>
- Lee, O. K., Seong, D. H., Lee, C. G., & Lee, E. Y. (2015). Sustainable production of liquid biofuels from renewable microalgae biomass. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 29, pp. 24–31. Disponible en: <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2015.04.016>

- Lee, S. Y., Cho, J. M., Chang, Y. K., & Oh, Y. K. (2017). Cell disruption and lipid extraction for microalgal biorefineries: A review. *Bioresource Technology*, 244, pp. 1317–1328. Disponible en: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.06.038>
- Liu, S., Wang, Y., Buyondo, J. P., Wang, Y., & Garver, M. (2014). Biochemical conversion. In P. R. Stuart & M. M. El-Halwagi (Eds.), *Integrated Biorefineries*. CRC Press. pp. 591–649. Disponible en: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-409548-9.10138-1>
- Luque, R., Lin, C. S. K., Wilson, K., & Clark, J. (2016). *Handbook of Biofuels Production (Second Edition) Processes and Technologies*.
- Lynd, L. R. (1996). OVERVIEW AND EVALUATION OF FUEL ETHANOL FROM CELLULOSIC BIOMASS: Technology, Economics, the Environment, and Policy. *Annual Review of Energy and the Environment*, 21(1), pp. 403–465. Disponible en: <https://doi.org/10.1146/annurev.energy.21.1.403>
- Manuelita. (2016). Manuelita. Retrieved July 7, 2017, from <http://www.manuelita.com/>
- Marin-Batista, J., Salazar, L., Castro, L., & Escalante, H. (2016). Co-digestión anaerobia de vinaza y gallinaza de jaula: alternativa para el manejo de residuos agrícolas colombianos Anaerobic co-digestion of vinasse and chicken manure: alternative for Colombian agrowaste management. *Rev. Colomb. Biotecnol. Julio-Diciembre, XVIII*(2), pp. 6–12. Disponible en: <https://doi.org/10.15446/rev.colomb.biote.v18n2.53853>
- Marques, S. S. I., Nascimento, I. A., De Almeida, P. F., & Chinalia, F. A. (2013). Growth of *Chlorella vulgaris* on sugarcane vinasse: The effect of anaerobic digestion pretreatment. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 171(8), pp. 1933–1943. Disponible en: <https://doi.org/10.1007/s12010-013-0481-y>
- Martín, M., Ahmetovic, E., & Grossmann, I. E. (2011). Optimization of water consumption in

- second generation bioethanol plants. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 50(7), pp. 3705–3721. Disponible en: <https://doi.org/10.1021/ie101175p>
- Minminas, BID, & CUE, C. (2012). Evaluación del ciclo de vida de la cadena de producción de biocombustibles en Colombia.
- Mohd Azhar, S. H., Abdulla, R., Jambo, S. A., Marbawi, H., Gansau, J. A., Mohd Faik, A. A., & Rodrigues, K. F. (2017). Yeasts in sustainable bioethanol production: A review. *Biochemistry and Biophysics Reports*, 10 (November 2016), pp. 52–61. Disponible en: <https://doi.org/10.1016/j.bbrep.2017.03.003>
- Moncada, J., El-Halwagi, M. M., & Cardona, C. A. (2013). Techno-economic analysis for a sugarcane biorefinery: Colombian case. *Bioresource Technology*, 135, pp. 533–543. Disponible en: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.08.137>
- Morandin, M., Toffolo, A., Lazzaretto, A., Maréchal, F., Ensinas, A. V., & Nebra, S. A. (2011). Synthesis and parameter optimization of a combined sugar and ethanol production process integrated with a CHP system. *Energy*, 36(6), pp. 3675–3690. Disponible en: <https://doi.org/10.1016/j.energy.2010.10.063>
- Moreno-Garcia, L., Adjallé, K., Barnabé, S., & Raghavan, G. S. V. (2017). Microalgae biomass production for a biorefinery system: Recent advances and the way towards sustainability. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 76 (January), pp. 493–506. Disponible en: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.03.024>
- Mosier, N., Wyman, C., Dale, B., Elander, R., Lee, Y. Y., Holtzapple, M., & Ladisch, M. (2005). Features of promising technologies for pretreatment of lignocellulosic biomass. *Bioresource Technology*, 96(6), pp. 673–686. Disponible en: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2004.06.025>

- Mosqueira-Salazar, J. (2012). *Uso de água e análise exergética na produção integrada de etanol de primeira e segunda geração a partir da cana-de-açúcar*. Universidade Estadual de Campinas.
- Mueller, S. A., Anderson, J. E., & Wallington, T. J. (2011). Impact of biofuel production and other supply and demand factors on food price increases in 2008. *Biomass and Bioenergy*, 35(5), pp. 1623–1632. Disponible en: <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2011.01.030>
- Mussatto, S. I., & Dragone, G. M. (2016). Biomass Pretreatment, Biorefineries, and Potential Products for a Bioeconomy Development. In *Biomass Fractionation Technologies for a Lignocellulosic Feedstock Based Biorefinery*. Elsevier. pp. 1–22. Disponible en: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-802323-5.00001-3>
- Naik, S. N., Goud, V. V., Rout, P. K., & Dalai, A. K. (2010). Production of first and second generation biofuels: A comprehensive review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 14(2), pp. 578–597. Disponible en: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2009.10.003>
- Narayanaswamy, N., Dheeran, P., Verma, S., & Kumar, S. (2013). Biological Pretreatment of Lignocellulosic Biomass for Enzymatic Saccharification. In *Pretreatment techniques for biofuels and biorefineries*. Berlin: Springer Berlin Heidelberg. pp. 32. Disponible en: https://doi.org/10.1007/978-3-642-32735-3_1
- Nautiyal, P., Subramanian, K. A., & Dastidar, M. G. (2014). *Recent Advancements in the Production of Biodiesel from Algae: A Review*. Reference Module in Earth Systems and Environmental Sciences. Elsevier Inc. Disponible en: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-409548-9.09380-5>
- Nogueira, C. E. C., De Souza, S. N. M., Micuanski, V. C., & Azevedo, R. L. (2015). Exploring

- possibilities of energy insertion from vinasse biogas in the energy matrix of Paraná State, Brazil. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 48, pp. 300–305. Disponible en: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.04.023>
- Ofori-Boateng, C., & Lee, K. T. (2013). Comparative thermodynamic sustainability assessment of lignocellulosic pretreatment methods for bioethanol production via exergy analysis. *Chemical Engineering Journal*, 228, pp. 162–171. Disponible en: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.04.082>
- Öhgren, K., Bura, R., Lesnicki, G., Saddler, J., & Zacchi, G. (2007). A comparison between simultaneous saccharification and fermentation and separate hydrolysis and fermentation using steam-pretreated corn stover. *Process Biochemistry*, 42(5), pp. 834–839. Disponible en: <https://doi.org/10.1016/j.procbio.2007.02.003>
- Ojeda, K., Sánchez, E., & Kafarov, V. (2011). Sustainable ethanol production from lignocellulosic biomass - Application of exergy analysis. *Energy*, 36(4), pp. 2119–2128. Disponible en: <https://doi.org/10.1016/j.energy.2010.08.017>
- Oliveira, C. M., Cruz, A. J. G., & Costa, C. B. B. (2016). Improving second generation bioethanol production in sugarcane biorefineries through energy integration. *Applied Thermal Engineering*, 109, pp. 819–827. Disponible en: <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2014.11.016>
- Oliveira, S. (2014). *Avaliação energética da biomassa do bagaço de cana-de-açúcar em diferentes indústrias sucroenergéticas*. Instituto tecnológico de Aeronáutica.
- Ortegón, G. P., Arboleda, F. M., Candela, L., Tamoh, K., & Valdes-Abellan, J. (2016). Vinasse application to sugar cane fields. Effect on the unsaturated zone and groundwater at Valle del Cauca (Colombia). *The Science of the Total Environment*, 539, pp. 410–9. Disponible en:

<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.08.153>

Palacios-Bereche, R., Mosqueira-Salazar, J., Modesto, M., Ensinas, A. V, Nebra, S. A., Serra, L.

M., & Lozano, M.-A. (2013). Exergetic analysis of the integrated first- and second-generation ethanol production from sugarcane. *Energy*, 62, pp. 46–61. Disponible en: <https://doi.org/10.1016/j.energy.2013.05.010>

Palacios-Bereche, R., & Nebra, S. (2009). Thermodynamic modeling of a cogeneration system for a sugarcane mill using Aspen Plus, difficulties and challenges. *20th International COngress of Mechanical Engineering*.

Pant, D., & Adholeya, A. (2007). Biological approaches for treatment of distillery wastewater: A review. *Bioresource Technology*, 98(12), pp. 2321–2334. Disponible en: <https://doi.org/10.1016/J.BIORTECH.2006.09.027>

Peralta-Ruiz, Y. (2013). *Evaluación exergética del proceso de producción de biodiesel a partir de biomasa de microalgas*. Universidad Industrial de Santander.

Perazzoli, S., Steinmetz, R. L. R., Mezzari, M. P., Estela, , Nunes, O., & Da Silva, M. L. B. (2013). Biogas production from microalgae biomass. *III Simpósio Internacional Sobre Gerenciamento de Resíduos Agropecuários E Agroindustriais*. Disponible en: http://www.sbera.org.br/3sigera/obras/ag_pro_07_SimonePerazzoli.PDF

Pereira, X. (2013). *Evaluación de la producción conjunta de bioetanol de primera y segunda generación usando metodologías de análisis exergético e integración de procesos*. Universidad Industrial de Santander.

Peters, M., & Timmerhaus, K. (1991). *Plant design and economics for chemical engineers*. (B. J. Clark, Ed.) (Fourth). McGraw-Hill. Disponible en: https://www.dioneoil.com/uploads/6/8/7/4/6874938/plant_design_and_economics_for_che

mical_engineers.pdf

- Peters, M., Timmerhaus, K., & West, R. (2003). Heat-Transfer Equipment—Design and Costs. In *Plant Design and Economics for Chemical Engineers*. 5th Inter, pp. 661–662. New York: McGraw-Hill.
- Phong, W. N., Show, P. L., Teh, W. H., Teh, T. X., Lim, H. M. Y., Nazri, N. S. binti,... Ling, T. C. (2017). Proteins recovery from wet microalgae using liquid biphasic flotation (LBF). *Bioresource Technology*. Disponible en: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.05.165>
- Pignolet, O., Sébastien, J., Vaca-Garcia, C., & Michaud, P. (2013). Highly valuable microalgae: biochemical and topological aspects. *Journal of Industrial Microbiology & Biotechnology*, 40(8), pp. 781–796. Disponible en: <https://doi.org/10.1007/s10295-013-1281-7>
- Pina, E. a., Palacios-Bereche, R., Chavez-Rodriguez, M. F., Ensinas, A. V., Modesto, M., & Nebra, S. a. (2015). Reduction of process steam demand and water-usage through heat integration in sugar and ethanol production from sugarcane – Evaluation of different plant configurations. *Energy*. Disponible en: <https://doi.org/10.1016/j.energy.2015.06.054>
- Ponce-Ortega, J. M., El-Halwagi, M. M., & Jiménez-Gutiérrez, A. (2010). Global optimization for the synthesis of property-based recycle and reuse networks including environmental constraints. *Computers and Chemical Engineering*, 34(3), pp. 318–330. Disponible en: <https://doi.org/10.1016/j.compchemeng.2009.10.005>
- Quintero, J., Montoya, M. I., Sanchez, O. J., & Cardona, C. A. (2007). Evaluación de la deshidratación de alcohol carburante mediante simulación de procesos. *Facultad de Ciencias Agropecuarias*, 5, pp. 73–83.
- Quintero, V., Pineda, R., Valderrama, C., Hernandez, L., & Kafarov, V. (2016). A methodology for linear modeling applied to process synthesis of ethanol from sugarcane bagasse. *26th*

- European Symposium on Computer Aided Process Engineering – ESCAPE 26*, pp. 2247–2252. Disponible en: <http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-444-63428-3.50379-9>
- Raízen. (2014). Etanol de segunda geração | Raízen.
- Rajendran, K., Kankanala, H. R., Lundin, M., & Taherzadeh, M. J. (2014). A novel process simulation model (PSM) for anaerobic digestion using Aspen Plus. *Bioresource Technology*, 168, pp. 7–13. Disponible en: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.01.051>
- Ravindran, A., Ragsdell, K. M., & Reklaitis, G. V. (2006). *Engineering Optimization: Methods and applications. Engineering Optimization.* Disponible en: <https://doi.org/10.1002/9780470117811>
- Rein, P. (2012a). Evaporación. In *Ingeniería de la caña de azúcar*. pp. 313–368.
- Rein, P. (2012b). Generación de vapor. In A. Bartens (Ed.), *Ingeniería de la caña de azúcar*. Berlin. pp. 709–765.
- Rein, P. (2012c). Imbibición y aspectos relacionados. In A. Bartens (Ed.), *Ingeniería de la caña de azúcar*. Berlin. pp. 152–155
- Renewable Fuels Association. (2017). Renewable Fuels Association. Retrieved August 23, 2017, Disponible en: <http://www.ethanolrfa.org/>
- Rocco, M. V., Colombo, E., & Sciubba, E. (2014). Advances in exergy analysis: A novel assessment of the Extended Exergy Accounting method. *Applied Energy*, 113, pp. 1405–1420. Disponible en: <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2013.08.080>
- Roux, J. M., Lamotte, H., & Achard, J. L. (2017). An Overview of Microalgae Lipid Extraction in a Biorefinery Framework. *Energy Procedia*, 112(October 2016), pp. 680–688. Disponible en: <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2017.03.1137>
- Rudolf, A., Baudel, H., Zachi, G., Hahn-Hagerdal, B., & Liden, G. (2008). Simultaneous

- Saccharification and Fermentation of steam-pretreated bagasse using *Saccharomyces cerevisiae* TMB3400 and *Pichia stipitis* CBS6054. *Biotechnology and Bioengineering*, 99(4), pp. 783–790. Disponible en: <https://doi.org/10.1002/bit>
- Sahinidis, N. (2015). BARON. Retrieved February 27, 2017, Disponible en: <https://www.gams.com/latest/docs/solvers/baron/index.html>
- Sánchez, Ó. J., & Cardona, C. A. (2005). Producción biotecnológica de alcohol carburante I: obtención a partir de diferentes materias primas. *Interciencia*, 30, pp. 671–678. Disponible en: http://www.scielo.org.ve/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0378-18442005001100005&lng=es&tlng=es.
- Sathish, A., & Sims, R. C. (2012). Biodiesel from mixed culture algae via a wet lipid extraction procedure. *Bioresource Technology*, 118, pp. 643–647. Disponible en: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.05.118>
- Scott, F., Venturini, F., Aroca, G., & Conejeros, R. (2013a). Selection of process alternatives for lignocellulosic bioethanol production using a MILP approach. *Bioresource Technology*, 148, pp. 525–534. Disponible en: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.09.008>
- Scott, F., Venturini, F., Aroca, G., & Conejeros, R. (2013b). Selection of process alternatives for lignocellulosic bioethanol production using a MILP approach. *Bioresource Technology*, 148, pp. 525–534. Disponible en: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.09.008>
- Sekulic, D. and P. (2011). Concepts of Heat and Work Exergies. In D. P. S. Bhavik R. Bakshi, Timothy G. Gutowski (Ed.), *Thermodynamics and the Destruction of Resources*. First Edit, pp. 72.
- Shao, X., Lynd, L., & Wyman, C. (2009). Kinetic modeling of cellulosic biomass to ethanol via simultaneous saccharification and fermentation: Part II. Experimental validation using waste

- paper sludge and anticipation of CFD analysis. *Biotechnology and Bioengineering*, 102(1), pp. 66–72. Disponible en: <https://doi.org/10.1002/bit.22047>
- Silva Ortiz, P., & de Oliveira Jr, S. (2016). Compared exergy analysis of sugarcane bagasse sequential hydrolysis and fermentation and simultaneous saccharification and fermentation. *Int. J. Exergy*, 19(4), pp. 549–480. Disponible en: <https://doi.org/10.1504/IJEX.2016.075880>
- Singh, A., Nigam, P. S., & Murphy, J. D. (2011). Renewable fuels from algae: an answer to debatable land based fuels. *Bioresource Technology*, 102(1), pp. 10–6. Disponible en: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.06.032>
- Singh, P., Gupta, S. K., Guldhe, A., Rawat, I., & Bux, F. (2015). Microalgae Isolation and Basic Culturing Techniques. In *Handbook of Marine Microalgae: Biotechnology Advances*. Elsevier Inc. pp. 43–54. Disponible en: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-800776-1.00004-2>
- Slade, R., & Bauen, A. (2013). Micro-algae cultivation for biofuels: Cost, energy balance, environmental impacts and future prospects. *Biomass and Bioenergy*, 53(0), pp. 29–38. Disponible en: <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2012.12.019>
- Spatari, S., Bagley, D. M., & MacLean, H. L. (2010). Life cycle evaluation of emerging lignocellulosic ethanol conversion technologies. *Bioresource Technology*, 101(2), pp. 654–667. Disponible en: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2009.08.067>
- Sun, Y., & Cheng, J. (2002). Hydrolysis of lignocellulosic materials for ethanol production: a review. *Bioresource Technology*, 83(1), pp. 1–11. Disponible en: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/12058826>
- Tan, H. T., Lee, K. T., & Mohamed, A. R. (2010). Second-generation bio-ethanol (SGB) from Malaysian palm empty fruit bunch: Energy and exergy analyses. *Bioresource Technology*,

- 101(14), pp. 5719–5727. Disponible en: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.02.023>
- Tavva, S. S. M. D., Deshpande, A., Durbha, S. R., Palakollu, V. A. R., Goparaju, A. U., Yechuri, V. R., ... Muktinutalapati, V. S. R. (2016). Bioethanol production through separate hydrolysis and fermentation of *Parthenium hysterophorus* biomass. *Renewable Energy*, 86, pp. 1317–1323. Disponible en: <https://doi.org/10.1016/j.renene.2015.09.074>
- Towler, G., & Sinnott, R. K. (2007). 6.3 ESTIMATING CAPITAL COSTS. In *Engineering Design Principles Practice and Economics of Plant and Process Design*. First edit. San Diego, California: El Sevier. pp. 319–321
- US Department of Energy. (2015). Alternative Fuels Data Center. Disponible en: <http://www.afdc.energy.gov/data/search?q=ethanol>
- Venkatesan, J., Manivasagan, P., & Kim, S. K. (2015). Marine Microalgae Biotechnology: Present Trends and Future Advances. Present Trends and Future Advances. In *Handbook of Marine Microalgae: Biotechnology Advances*. pp. 1–9. Disponible en: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-800776-1.00001-7>
- Vogel, H., & Todaro, C. (2014). *Fermentation and biochemical engineering handbook* (Third). Oxford: Elsevier. Disponible en: [https://doi.org/10.1016/0300-9467\(84\)85064-9](https://doi.org/10.1016/0300-9467(84)85064-9)
- Wyman, C. E. (2001). Twenty years of trials, tribulations, and research progress in bioethanol technology: selected key events along the way. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 91–93, pp. 5–21. Disponible en: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/11963878>
- Yang, B., & Wyman, C. E. (2007). Pretreatment: the key to unlocking low-cost cellulosic ethanol. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, 2, pp. 26–40. Disponible en: <https://doi.org/10.1002/bbb.49>
- Yang, L., Martín, M. M., & Grossmann, I. E. (2015). *Optimization Models for Process Water*

- Networks and Their Application to Biofuel Processes* (Vol. 36). Disponible en: <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63472-6.00001-X>
- Yee, T. F., & Grossmann, I. E. (1990). Simultaneous optimization models for heat integration II. Heat exchanger network synthesis. *Comput. Chem. Eng.*, 14(10), pp. 1165–1184. Disponible en: [https://doi.org/10.1016/0098-1354\(90\)85010-8](https://doi.org/10.1016/0098-1354(90)85010-8)
- Yuwa-Amornpitak, T. (2010). Ethanol production from cassava starch by selected fungi from Tan-Koji and *Saccaromyces cerevisiae*. *Biotechnology*, 9, pp. 84–88.
- Zabed, H., Sahu, J. N., Suely, A., Boyce, A. N., & Faruq, G. (2017). Bioethanol production from renewable sources: Current perspectives and technological progress. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 71(October 2015), pp. 475–501. Disponible en: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.12.076>
- Zhang, G., & Long, W. (2010). A key review on energy analysis and assessment of biomass resources for a sustainable future. *Energy Policy*, 38(6), pp. 2948–2955. Disponible en: <https://doi.org/10.1016/j.enpol.2010.01.032>
- Zhang, Y.-H. P., & Lynd, L. R. (2004). Toward an aggregated understanding of enzymatic hydrolysis of cellulose: Noncomplexed cellulase systems. *Biotechnology and Bioengineering*, 88(7), pp. 797–824. Disponible en: <https://doi.org/10.1002/bit.20282>

Apéndices

Apéndice A. Código síntesis ruta de procesamiento producción de bioetanol de segunda generación

sets

```
c especies o compuestos representados /hem,cel,lig, hex, pen, etoh, h2o,
hemp, celp, co2, Base, Acido, Solv/
k operadores o tecnologías disponibles /lime, lhw, ad, os, exp, sscf, ssf,
h, fermC5, fermC6, Dvacio,
Dazeotropica,Dextractiva, Dtamices/
k1(k) tecnologías de primera etapa /lime, lhw, ad, os, exp/
k2(k) tecnologías de primera etapa /sscf, ssf, h/
k3(k) tecnologías de primera etapa /fermC5, fermC6/
k4(k) tecnologías de primera etapa /Dvacio, Dazeotropica, Dextractiva,
Dtamices/
r reacciones y o transformaciones de compuestos /r1*r6/
;
```

```
$call gdxrw.exe dataMod19.xlsx @param.txt
$gdxin dataMod19.gdx
```

Parameters

```
pm(c) pesos moleculares promedio de los compuestos
p(c) precios de los compuestos
pmp Precio Materia Prima
porc0(c) Porcentajes máxicos de composición biomasa
fixcost(k) costos fijos de cada tecnología
Opcost(k) costos fijos de cada tecnología
b(r, k) Presencia de la reacción
coef(r,c) coeficientes estequiométricos
y(c, k) coeficiente molar de separación de corrientes de salida
Rend(r, k) Rendimiento Máximo de la reacción
```

*Parámetros Económicos

```
N Número de periodos a evaluar
Tr Tasa de interes a aplicar
```

```
scalar fmatpri Flujo de materia prima
```

```
$load pm p pmp porc0 fixcost opcost b coef y Rend fmatpri Tr N
$gdxin
```

```
DISPLAY pm, p, pmp, porc0, fixcost, opcost, b, coef, y, Rend, fmatpri, Tr, N;
```

Variables

```
fin(k) Flujos Entrada de Operadores
finex(k) Flujos Entrada lateral de Operadores
foutp(k) Flujos Salida de Operadores
foutTot(k) Flujos Salida total de Operadores
fouts(k) Flujos Pérdida de Operadores
```

```

mfin(k,c)      Flujos Molares x compuesto entrando
mfoutp(k,c)    Flujos Molares x compuesto saliendo
mfinex(k,c)    Flujos Molares x compuesto entrando por corriente paralela
mfouts(k,c)    Flujos Molares x compuesto saliendo a salida secundaria
mfrxn(k,c)     Flujos Molares x compuesto generado o consumido en reacción
mfouttot(k,c)  Flujos Molares x compuesto total (1rio+ 2rio) saliendo
mfoutTot2(k,c) Flujos Molares x compuesto total saliendo ideal
mfrxnP(k,c,r)  Flujos Molares x compuesto de reacción parcial
x(k,r)         Coordenada de reacción para bloque
xMAX(k,r)      Valor teórico de Coordenada de reacción
ex(k)          Existencia operador

```

**Variables Económicas*

```

Cflux      Flujos Egresos
Coptot     Costos totales de operación
Init       Costos iniciales
Inc        Flujo Ingresos
Profit     Margen de ganancia
BigM       factor extensivo de límites de existencia
mFperdC5   Flujo molar de pentosas que se decide no enviar a fermentación
profit     margen de ganancia ;

```

POSITIVE VARIABLES

```

mFperdC5, fin, finex, foutp, fouts, foutTot, mfin, mfinex, mfoutp, mfouts,
mfoutTot;

```

BINARY VARIABLES ex;

EQUATIONS

```

E1(c)      Flujos molares entrando a primera etapa
E2(c)      Balance general Flujos molares    E1
E3(c)      Balance general Flujos molares    E3
E4(c)      Balance general Flujos molares    E4
E5(c)      Balance general Flujos molares    conexión lateral de pentosas
E6(k,c)    Balance molar interno con reacción
E7(k,c)    Cálculo de generación a consumo total por reacción
E8(k,c,r)  Cálculo de generación a consumo parcial por reacción
E9(k,c)    Separación de flujo molar de salida principal
E10(k,c)   Relación flujo molar primario-secundario salida
E11(k)     Determinación flujos másicos entradas
E12(k)     Determinación flujos másicos salidas principales
E13(k)     Determinación flujos másicos salidas secundarias
E14(k)     Determinación flujos másicos entradas extra
E15(k)     Determinación flujos másicos salidas totales
E16        Determinación de BigM
E17(k)     Aplica limitante de flujo a entrada
E18(k)     Aplica limitante de flujo a total de salida
E19(k)     Aplica limitante de flujo a entrada extra
E20        Restricción de existencia para etapa 1
E21        Restricción de existencia para etapa 2
E22        Restricción de existencia para etapa 3
E23        Restricción de existencia para etapa 4
E25        flujo extra pretrat-lime
E26        flujo extra pretrat-lhw
E27        flujo extra pretrat-Ad
E28        flujo extra pretrat-OS
E29        flujo extra pretrat-exp

```

```

* Ecuaciones Económicas
E_Cflux
E_Coptot
E_Init
E_Inc
objetivo;

*DECLARACIÓN DE ECUACIONES
*Bloque de ecuaciones de balance entre etapas
E1(c).. fmatpri*porc0(c) =e= sum(k1, mfin(k1,c))*pm(c);
E2(c).. sum(k2, mfin(k2,c))=e= sum(k1,mfoutP(k1,c));
E3(c).. mfin('fermc6',c) + mfin('fermc5',c)=e= mfoutP('ssf',c)+ mfoutP('h',c);
E4(c).. sum(k4, mfin(k4,c))=e= sum(k3,mfoutP(k3,c))+ mfoutP('sscf',c);
E5(c)..mfinex('sscf',c)+mfinex('fermc5',c)+ mFperdC5 =e= sum(k1,mfouts(k1,c));

*Bloque de ecuaciones de balance dentro del bloque
E6(k,c).. mfin(k,c)+mfinex(k,c)+mfrxn(k,c) =e= mfoutTot(k,c);
E7(k,c).. mfrxn(k,c) =e= sum(r, mfrxnP(k,c,r));
E8(k,c,r).. mfrxnP(k,c,r) =e= x(k,r)*coef(r,c)*b(r,k);
E9(k,c).. mfoutp(k,c) =e= mfoutTot(k,c)*y(c,k);
E10(k,c).. mfouttot(k,c) =e= mfoutp(k,c)+ mfouts(k,c);

* Bloque de ecuaciones totalizantes
E11(k).. fin(k) =e= sum(c, mfin(k,c)*pm(c));
E12(k).. foutp(k) =e= sum(c, mfoutp(k,c)*pm(c));
E13(k).. fouts(k) =e= sum(c, mfouts(k,c)*pm(c));
E14(k).. finex(k) =e= sum(c, mfinex(k,c)*pm(c));
E15(k).. fouttot(k) =e= foutp(k) + fouts(k);

* Bloque de control de existencia general y para el caso estudio
E16.. BigM =e= fmatpri + sum(k, finex(k)) + 1;
E17(k).. fin(k) =1= BigM*ex(k);
E18(k).. fouttot(k) =1= BigM*ex(k);
E19(k) $ (ord(k) ne 6 and ord(k) ne 9 and ord(k) gt 5).. finex(k) =e= 0;
E20.. sum(k1,ex(k1))=e=1;
E21.. sum(k2,ex(k2))=e=1;
E22.. ex('ssf')+ ex('sscf') + ex('fermc6')=1=2;
E23.. sum(k4,ex(k4))=e=1;
E25.. Mfinex('lime','base')*pm('base')=e=finex('lime');
E26.. Mfinex('lhw','h2o')*pm('h2o')=e=finex('lhw');
E27.. Mfinex('ad','acido')*pm('acido')=e=finex('ad');
E28.. Mfinex('os','solv')*pm('solv')=e=finex('os');
E29.. Mfinex('exp','h2o')*pm('h2o')=e=finex('exp');
E_Cflux..Cflux=e=sum(k,sum(c,mfinex(k,c)*Pm(c)*P(c))+Pmp*Fmatpri;
E_Coptot.. coptot=e= sum(k,opcost(k)*ex(k));
E_Init.. init=e=sum(k,fixcost(k)*ex(k));
E_Inc.. inc=e=sum(k4,mfoutP(k4,'etoh')*pm('etoh')*p('etoh'));

* Función Objetivo
objetivo
.. Profit=e= (8000*(inc-cflux)-coptot-(init/2))*(1/(1+Tr))
               + (8000*(inc-cflux)-coptot-(init/2))*(1/(1+Tr)**2)
               + (8000*(inc-cflux)-coptot)*(((1+Tr)**N)-1)/Tr*(1+Tr)**N);

model Modelo_19 /all/;

```

```
option MINLP = BARON;  
option RMINLP = BARON;  
  
solve modelo_19 maximizing profit using MINLP;
```

Apéndice B. Modelo matemático

El modelo matemático usado para realizar la integración energética se basa en lo publicado por Yee & Grossmann (1991), definiendo los siguientes ítems:

a) Índices:

i : Corriente o utilidad caliente

j : corriente o utilidad fría

k : índice para la etapa k

b) Sets:

CorCal: Corrientes calientes

CF: Utilidades frías

CorFr: Corrientes frías

ET: Etapas

CU: Utilidades calientes

c) Parámetros

T_{in} : temperatura inicial de la corriente

T_{sale} : temperatura final de la corriente

F: Capacidad calorífica del flujo

U: Coeficiente global de transferencia de calor

CCU: Costo utilidad fría

CHU: Costo utilidad caliente

CF: Costo fijo para los intercambiadores = 1000

C : coeficiente de costo de área de intercambiador de calor = 88

β : exponente para el costo del área del intercambiador de calor = 1

NOK: Número total de etapas

Ω : Límite superior para el intercambio de calor

Γ : Límite superior para la diferencia de temperatura.

d) Variables

dt_{ijk} : Aproximación de temperatura para la unión (i,j) en la ubicación k de temperatura.

d_{tcu_i} : Aproximación de temperatura para la unión entre la corriente caliente i y la utilidad fría.

d_{thu_j} : Aproximación de temperatura para la unión de la corriente fría j con la utilidad caliente.

q_{ijk} : Intercambio de calor entre la corriente de proceso caliente i con la corriente de proceso fría j en la etapa k .

q_{cui} : Intercambio de calor entre la corriente caliente i y la utilidad fría.

q_{huj} : Intercambio de calor entre la utilidad caliente y la corriente fría j .

$t_{i,k}$: temperatura de la corriente caliente i al final de la etapa k .

$t_{j,k}$: temperatura de la corriente fría j en la etapa k .

z_{ijk} : variable binaria para denotar existencia de la unión (i,j) en la etapa k .

z_{cu_i} : variable binaria para denotar el intercambio de calor de la utilidad fría con la corriente caliente i .

z_{hu_j} : variable binaria para denotar el intercambio de calor entre la utilidad caliente y la corriente fría j .

Cabe recalcar que los parámetros CF, C y β , están basados en las correlaciones para costos de equipos presentadas por Towler & Sinnott, (2007) para intercambiadores de tubos en U y carcaza, de acuerdo con la Ec. B-1.

$$\text{Costo intercambiador de calor (\$/año)} = CF + C(\text{Área m}^2)^\beta \quad \text{Ec. B-1}$$

Las ecuaciones Ec. B-2 a la Ec. B-21 muestran el modelo mencionado anteriormente:

- Función objetivo, mínimo costo anual de la red:

$$\begin{aligned} \min \sum_i \sum_j \sum_k CF z_{ijk} + \sum_i CF z_{cui} + \sum_j CF z_{huj} + \sum_i C_{cu} q_{cui} + \\ \sum_j C_{hui} q_{hui} + \sum_i \sum_j \sum_k C \left(\frac{q_{ijk}}{U_{ij} LMTD_{ijk}} \right)^\beta + \\ \sum_i \left(\frac{q_{cui}}{U_{cuj} LMTD_{cui}} \right)^\beta + \sum_j C \left(\frac{q_{huj}}{U_{huj} LMTD_{huj}} \right)^\beta \end{aligned} \quad \text{Ec. B-2}$$

Sujeto a:

- Balances de calor general para cada corriente:

$$\sum_i \sum_k q_{ijk} + q_{cui} = F_i (T_i^{in} - T_i^{sale}), \quad \forall i \in \text{Corrientes calientes} \quad \text{Ec. B-3}$$

$$\sum_j \sum_k q_{ijk} + q_{huj} = F_j (T_j^{in} - T_j^{sale}), \quad \forall j \in \text{Corrientes frías} \quad \text{Ec. B-4}$$

- Asignación de las temperaturas de ingreso en la superestructura

$$t_i^{k=1} = T_i^{in}, t_j^{NOK+1} = T_j^{in} \quad \text{Ec. B-5}$$

$$t_i^k \geq t_i^{k+1}, t_j^k \geq t_j^{k+1} \quad \text{Ec. B-6}$$

$$t_i^{NOK+1} \geq T_i^{sale}, t_j^{k=1} \geq T_j^{sale} \quad \text{Ec. B-7}$$

- Cargas de las utilidades calientes y frías:

$$q_{cui} = F_i(t_i^{NOK+1} - T_i^{sle}) \quad \text{Ec. B-8}$$

$$q_{huj} = F_j(T_j^{sale} - t_j^i) \quad \text{Ec. B-9}$$

- Restricciones de la temperatura mínima de aproximación

$$dt_{ijk} \geq \Delta T_{min}, \quad dt_{cui} \geq \Delta T_{min}, \quad dt_{huj} \geq \Delta T_{min}, \quad \text{Ec. B-10}$$

$$q_{ijk} \geq \Omega z_{ijk}, \quad q_{cui} \geq \Omega z_{cui}, \quad q_{huj} \geq \Omega z_{huj}, \quad \text{Ec. B-11}$$

- Restricciones lógicas:

$$dt_{ijk} \geq t_i^k - t_j^k + \Gamma(1 - z_{ijk}) \quad \text{Ec. B-12}$$

$$dt_{ijk} \geq t_i^{k+1} - t_j^{k+1} + \Gamma(1 - z_{ijk}) \quad \text{Ec. B-13}$$

$$dt_{cui} \geq t_i^{NOK+1} - T_{cu}^{sale} + \Gamma(1 - z_{cui}) \quad \text{Ec. B-14}$$

$$dt_{cui} \geq T_i^{sale} - t_{cu}^{in} + \Gamma(1 - z_{cui}) \quad \text{Ec. B-15}$$

$$dt_{huj} \geq t_{hu}^{sale} - t_j^i + \Gamma(1 - z_{hui}) \quad \text{Ec. B-16}$$

$$dt_{huj} \geq t_{hu}^{in} - T_j^{sale} + \Gamma(1 - z_{hui}) \quad \text{Ec. B-17}$$

- Definición de LTMD para intercambiadores:

$$LTMD_{ijk} = \frac{dt_{ijk} - dt_{ijk+1}}{\ln\left(\frac{dt_{ijk}}{dt_{ijk+1}}\right)} \quad \text{Ec. B-18}$$

$$LTMD_{cui} = \frac{dt_{ijk} - dt_{cui}}{\ln\left(\frac{dt_{ijk}}{dt_{cui}}\right)}, \quad LTMD_{huj} = \frac{dt_{ijk} - dt_{huj}}{\ln\left(\frac{dt_{ijk}}{dt_{huj}}\right)} \quad \text{Ec. B-19}$$

- Limites

$$T_i^{sale} \leq t_i^k \leq T_i^{in}, \quad T_j^{in} \leq t_j^k \leq T_j^{sale} \quad \text{Ec. B-20}$$

- Binarias:

$$z_{ijk}, z_{cui}, z_{hui} = 0, 1 \quad \text{Ec. B-21}$$

Apéndice C. Código síntesis de red de intercambiadores de calor.

A continuación, se muestra el código usado para la integración energética. El código base se encuentra disponible en:

https://www.gams.com/latest/gamslib_ml/libhtml/gamslib_synheat.html (GAMS Development Corporation, 2017).

```
*Sintesis red intercambiadores de calor

Sets i hot streams /1*5/
      j cold streams /1*5/;

Scalar nok number of stages in superstructure / 5 /;
Set k temperature locations nok + 1 /1*6/
    st(k) stages
    first(k) first temperature location
    last(k) last temperature location ;

st(k) = yes$(ord(k) lt card(k)) ;
first(k) = yes$(ord(k) eq 1) ;
last(k) = yes$(ord(k) eq card(k)) ;

Parameters
fh(i) heat capacity flowrate of hot stream
fc(j) heat capacity flowrate of cold stream
thin(i) supply temp. of hot stream
thout(i) target temp. of hot stream
tcin(j) supply temp. of cold stream
tcout(j) target temp. of cold stream
ech(i) heat content hot i
ecc(j) heat content cold j
hh(i) stream-individual film coefficient hot i,
hc(j) stream-individual film coefficient cold j,
hucost cost of heating utility,
cucost cost of cooling utility,
unitc fixed charge for exchanger,
acoeff area cost coefficient for exchangers,
hucoeff area cost coefficient for heaters,
cucoeff area cost coefficient for coolers,
aexp cost exponent for exchangers,
hhu stream-individual film coefficient hot utility,
hcu stream-individual film coefficient cold utility,
thuin inlet temperature hot utility,
```

thuout outlet temperature hot utility,
 tcuin inlet temperature cold utility,
 tcuout outlet temperature cold utility,
 gamma(i,j) upper bound of driving force,
 a(i,j,k) area for exchanger for match ij in interval k (chen approx.),
 al(i,j,k) area calculated with log mean,
 acu(i) area coolers,
 ahu(j) area heaters,
 costheat costo calentamiento,
 costcool costo enfriamiento,
 Alpha1(i) utilidades,
 Alpha2(j) utilidades,
 tmapp minimum approach temperature costheat cost of heating,
 costcool cost of cooling,
 invcost investment cost ;

Binary Variables z(i,j,k), zcu(i), zhu(j) ;

Positive Variables

th(i,k) temperature of hot stream i as it enters stage k
 tc(j,k) temperature of cold stream j as it leaves stage k
 q(i,j,k) energy exchanged between i and j in stage k
 qc(i) energy exchanged between i and the cold utility
 qh(j) energy exchanged between j and the hot utility
 dt(i,j,k) approach between i and j at location k
 dtcu(i) approach between i and the cold utility
 dthu(j) approach between j and the hot utility ;

Variable cost hen and utility cost ;

Equations

eh(i,k) energy exchanged by hot stream i in stage k
 eqc(i,k) energy exchanged by hot stream i with the cold utility
 teh(i) total energy exchanged by hot stream i
 ec(j,k) energy exchanged by cold stream j in stage k
 eqh(j,k) energy exchanged by cold stream j with the hot utility
 tec(j) total energy exchanged by cold stream j
 month(i,k) monotonicity of th
 montc(j,k) monotonicity of tc
 monthl(i,k) monotonicity of th k = last
 montcf(j,k) monotonicity of tc for k = 1
 tinh(i,k) supply temperature of hot streams
 tinc(j,k) supply temperature of cold streams
 logq(i,j,k) logical constraints on q
 logqh(j) logical constraints on qh(j)
 logqc(i) logical constraints on qc(i)
 logdth(i,j,k) logical constraints on dt at the hot end
 logdthc(i,j,k) logical constraints on dt at the cold end
 logdthcu(i,k) logical constraints on dtcu
 logdthhu(j,k) logical constraints on dthu
 obj objective function ;

```

    teh(i).. (thin(i)-thout(i))*fh(i) =e= sum((j,st), q(i,j,st)) + qc(i)
;
    tec(j).. (tcout(j)-tcin(j))*fc(j) =e= sum((i,st), q(i,j,st)) + qh(j)
;

    eh(i,k)$st(k).. fh(i)*(th(i,k) - th(i,k+1)) =e= sum(j, q(i,j,k)) ;
    ec(j,k)$st(k).. fc(j)*(tc(j,k) - tc(j,k+1)) =e= sum(i, q(i,j,k)) ;

    eqc(i,k)$last(k).. fh(i)*(th(i,k) - thout(i)) =e= qc(i) ;
    eqh(j,k)$first(k).. fc(j)*(tcout(j) - tc(j,k)) =e= qh(j) ;

    tinh(i,k)$first(k).. thin(i) =e= th(i,k) ;
    tinc(j,k)$last(k).. tcin(j) =e= tc(j,k) ;

    month(i,k)$st(k).. th(i,k) =g= th(i,k+1) ;
    montc(j,k)$st(k).. tc(j,k) =g= tc(j,k+1) ;

    monthl(i,k)$last(k).. th(i,k) =g= thout(i) ;
    montcf(j,k)$first(k).. tcout(j) =g= tc(j,k) ;

    logq(i,j,k)$st(k).. q(i,j,k) - min(ech(i), ecc(j))*z(i,j,k) =l= 0 ;

    logqc(i).. qc(i) - ech(i)*zcu(i) =l= 0 ;
    logqh(j).. qh(j) - ecc(j)*zhu(j) =l= 0 ;

    logdth(i,j,k)$st(k).. dt(i,j,k) =l= th(i,k) - tc(j,k) + gamma(i,j)*(1
- z(i,j,k)) ;

    logdtc(i,j,k)$st(k).. dt(i,j,k+1) =l= th(i,k+1)-tc(j,k+1) +
gamma(i,j)*(1 - z(i,j,k)) ;

    logdthu(j,k)$first(k).. dthu(j) =l= (thout - tc(j,k)) ;
    logdtku(i,k)$last(k).. dtcu(i) =l= th(i,k) - tcuout ;

    obj..cost =e= unitc*(sum((i,j,st), z(i,j,st)) +
sum(i, zcu(i)) + sum(j, zhu(j))) +

    acoeff*sum((i,j,k), (q(i,j,k)*((1/hh(i))+(1/hc(j))))/
(((dt(i,j,k)*dt(i,j,k+1)*(dt(i,j,k) + dt(i,j,k+1))/2
+ 1e-6)**0.33333) + 1e-6) + 1e-6)**aexp) +

    hucoeff*(sum(j, (qh(j)*((1/hc(j))+1/hhu)))/
(((thuin-tcout(j))*dthu(j))*((thuin-
tcout(j)+dthu(j))/2)+
1e-6)**0.33333) + 1e-6)**aexp) +

    cucoeff*sum(i, (qc(i)*((1/hh(i))+1/hcu)))/
(((thout(i)-tcuin)*dtcu(i)*(thout(i)-tcuin+dtcu(i)))/2
+ 1e-6)**0.33333) + 1e-6)**aexp) +

    sum(j, qh(j)*hucost) + sum(i, qc(i)*cucost) ;

```

```

* process streams
* hot
thin('1')=167;  thout('1')=50; fh('1')=22.19;  hh('1')=3;
thin('2')=52;   thout('2')=25; fh('2')=7.63;   hh('2')=3;
thin('3')=52;   thout('3')=30; fh('3')=44.65;  hh('3')=3;
thin('4')=98;   thout('4')=32; fh('4')=48.36;  hh('4')=3;
thin('5')=150;  thout('5')=25; fh('5')=5.43;   hh('5')=3;
*thin('6')=99;   thout('6')=32; fh('6')=20.75;  hh('6')=584.456;
* cold

tcin('1')=25;  tcout('1')=90;   fc('1')=14.40;  hc('1')=3;
tcin('2')=34;  tcout('2')=85;   fc('2')=40.34;  hc('2')=3;
tcin('3')=84;  tcout('3')=100;  fc('3')=50.03;  hc('3')=3;
tcin('4')=38;  tcout('4')=50;   fc('4')=80.14;  hc('4')=3;
tcin('5')=93;  tcout('5')=150;  fc('5')=27.97;  hc('5')=3;
*tcin('6')=98; tcout('6')=102;  fc('6')=10.01;  hc('6')=584.456;

* costs and coefficients

hucost =50.2; hucoeff =650; thuin =162; thuout =155; hhu =10;
cucost =10; cucoeff =650; tcuin =20; tcuout =25; hcu =5;

unitc =10000; acoeff =88; aexp =1;
tmapp = 10;

* bounds

dt.lo(i,j,k) = tmapp ;
dthu.lo(j) = tmapp ;
dtcu.lo(i) = tmapp ;
th.up(i,k) = thin(i) ;
th.lo(i,k) = thout(i) ;
tc.up(j,k) = tcout(j) ;
tc.lo(j,k) = tcin(j) ;

* initialization

th.l(i,k) = thin(i) ;
tc.l(j,k) = tcin(j) ;

dthu.l(j) = thuout - tcin(j) ;
dtcu.l(i) = thin(i) - tcuout ;

ech(i) = fh(i)*(thin(i) - thout(i)) ;
ecc(j) = fc(j)*(tcout(j) - tcin(j)) ;

gamma(i,j) = max(0,tcin(j) - thin(i), tcin(j) - thout(i),
                 tcout(j) - thin(i), tcout(j) - thout(i)) ;

dt.l(i,j,k) = thin(i) - tcin(j) ;

q.l(i,j,k)$st(k) = min(ech(i),ecc(j)) ;

```

```

Model super/all/ ;

*Option optcr = 0 ;
*Option limrow = 100;
*Option limcol = 100;

OPTIONS MINLP=BARON;

Solve super minimizing cost using MINLP;

* areas by chen approximation

a(i,j,k)$st(k) = q.l(i,j,k)*((1/hh(i))+(1/hc(j)))/
                (2/3*sqrt(dt.l(i,j,k)*dt.l(i,j,k+1)) +
                1/6*(1e-8 + dt.l(i,j,k) + dt.l(i,j,k+1))) ;

* areas by log mean temperature

al(i,j,k)$st(k) = (q.l(i,j,k)*((1/hh(i))+(1/hc(j))))/
                (dt.l(i,j,k)*dt.l(i,j,k+1)*
                (dt.l(i,j,k)+dt.l(i,j,k+1))/2)**0.33333 ;

display a,al ;

* areas of heaters and coolers

ahu(j) = (qh.l(j)*((1/hc(j)) + (1/hhu)))/(((thuin-tcout(j))*dthu.l(j)*
                ((thuin-tcout(j)+dthu.l(j)))/2) + 1e-6)**0.33333) ;

acu(i) = (qc.l(i)*((1/hh(i))+(1/hcu)))/(((thout(i)-tcuin)*dteu.l(i)*
                (thout(i)-tcuin+dteu.l(i))/2 + 1e-6)**0.33333)) ;

display acu, ahu ;

* utility costs
costheat = sum(j,qh.l(j)*hucost) ;
costcool = sum(i,qc.l(i)*cucost) ;
display costheat, costcool ;

* investment cost
invcost = cost.l - costheat - costcool ;
display invcost ;

* utilidades
alpha2(j) = (qh.l(j)) ;
alpha1(i) = (qc.l(i)) ;
display alpha1, alpha2 ;

```

Apéndice D. Cálculo costos de inversión unidades intercepto para el modelo de integración másica.

D.1 Sistema de ósmosis inversa

El costo del sistema de ósmosis inversa se calculó de acuerdo con la Ec. D-1 (Ahmetovic et al., 2010)

$$C_{OI} = 3024m\left(\frac{\text{ton}}{\text{h}}\right) \quad \text{Ec. D-1}$$

Donde:

m : flujo másico.

Para el caso de estudio se tomó como flujo másico, la suma de los flujos de las corrientes fuentes, dando como resultado lo mostrado en la tabla C-1.

Tabla C-1.

Parámetros para el cálculo del costo para el tratamiento biológico.

	Flujo (ton/h)	2010 (US\$)	2016 (US\$)
Ósmosis inversa	345.80	1045699.2	1028422.76

D.2 Tratamiento biológico

Se calculó usando la Ec. D-2, con base a lo publicado por (Ahmetovic et al., 2010)

$$C_{bt} = C_{\text{tanque aireación}} + C_{\text{tratamiento anaeróbico}} \cong 1500 \left(m \left[\frac{\text{ton}}{\text{h}} \right] \right)^{1.13} \quad \text{Ec. D-2}$$

Tabla D-2.

Parámetros para el cálculo del costo para el tratamiento biológico.

	Flujo (ton/h)	2010 (US\$)	2016 (US\$)
Tratamiento biológico	631.664	2190990.94	2154792.65

Con el índice CEPCI se calculó el costo de los equipos para el año 2013 y 2016.

Tabla D-3.

Índice CEPCI.

AÑO	CEPCI
2006	449,6
2010	550,8
2013	567.3
2016	541,7

Apéndice E. Código integración másica

Sets

```
i UI Unidades interceptos /a1,a2,a3,a4/
d UD unidades deposito /d1,d2,d3,d4,d5/
r UF unidades fuente /f1,f2,f3,f4/
s F_fresca /s1/
j contaminantes /c1,c2/
;
```

```
alias (i,i2);
```

SCALARS

```
AR Factor anualizado /0.1/
alfa exponente de costo para la unidad intercepto /0.7/
H Horas de operación de la planta por año /8760/
;
```

Parameters

```
xUF(r,j) Concentraciones iniciales por contaminante por fuente
/f1.c1 0, f2.c1 0.79, f3.c1 0.0000241, f4.c1 25538.90
f1.c2 97400, f2.c2 0, f3.c2 0, f4.c2 0/

xUD_final(d,j) Concentracion maxima ingreso depositos
/d1.c1 0,d2.c1 0,d3.c1 10, d4.c1 0, d5.c1 10,
d1.c2 0,d2.c2 0, d3.c2 0, d4.c2 0, d5.c2 0/

xAF(s,j) Concentración del contaminante j en la fuente fresca
/s1.c1 0, s1.c2 0/

rd(i,j) %Remoción del contaminante j en el intercepto i
/a1.c1 90,a2.c1 0, a3.c1 0, a4.c1 0
a1.c2 0, a2.c2 95, a3.c2 0,a4.c2 0/

CFAF(s) Costo del flujo de la fuente fresca
/s1 0.001252/

CIUI(i) Costo de inversión de las unidades intercepto
/a1 120129.66, a2 16148.99, a3 0, a4 0/

CO_I(i) Costo operativo de la unidad intercepto
/a1 38878.55667, a2 5226.4133, a3 0, a4 0 /

FUF_out(r) Flujo de salida de la fuente r
/f1 17749.87, f2 29271.55, f3 7299.43, f4 2000.614/

FUD(d) Flujo entrada a unidad deposito
/d1 12118.2, d2 296.91, d3 2271.26, d4 1468.23,
d5 478.76/

;
```

positive Variables

```
F_fresca(s) Flujo agua fresca
FAFD(s,d) Flujo agua fresca s a depositos d
```

```

FFI(r,i)      Flujo de la unidad r a la unidad intercepto i
FF_mf(r)      Flujo de fuente de la unidad r al mezclador final
FFD(r,d)      Flujo de unidad fuente r a la unidad de depósito d
FUI_entr(i)    Flujo de entrada en la unidad de intercepto i
FUI_sal(i)     Flujo de salida de la unidad intercepto i
FI(i,i2)       Flujo intercepto i a intercepto i'
xUI_entr(i,j)  Concentración máxima del contaminante j a la
                entrada del intercepto
xUI_sali(i,j)  Concentración máxima del contaminante j en la
                corriente de salida del intercepto
xUD(d,j)       Concentración depósitos
FUI_UD(i,d)    Flujo que va desde la unidad intercepto i hacia
                unidad depósito d
FMF_out        Flujo mezclador final
FUD_mf(d)      Flujo desde unidades depósito d hasta el mezclador
                final
FUI_mf(i)      flujo desde unidades intercepto i hasta el
                mezclador final

```

;

free variable TAC Costo total anualizado;

EQUATIONS

```

Eq1  Balance agua fresca
Eq2  Balance separadores de corrientes fuentes
Eq3  Balance mezcladores interceptos
Eq4  Balance componentes mezcladores de interceptos
Eq5  Balance general en el intercepto
Eq6  Balance de masa para cada contaminante j en la unidad
      intercepto
Eq7  Balance separadores de los interceptos
Eq8  Balance global de los mezcladores de los depósitos
Eq9  Balance componentes mezcladores de depósitos
Eq10 Máxima concentración de contaminantes permitido en d
Eq11 Balance mezclador final
OBJ
;

Eq1(s)..      F_fresca(s) =e= sum(d,FAFD(s,d));
Eq2(r)..      FUF_out(r) =e= Sum (i, FFI(r,i)) + FF_mf(r)+
                Sum (d, FFD (r,d));
Eq3(i)..      FUI_entr(i) =e= Sum (r, FFI(r,i))+
                sum (i2, FI(i,i2));
Eq4(i,j)..    FUI_entr(i)*xUI_entr(i,j) =e=
                Sum(r,FFI(r,i)*xUF(r,j))+
                Sum(i2,FI(i,i2)*xUI_sali(i2,j));
Eq5(i)..      FUI_entr(i) =e= FUI_sal(i);
Eq6(i,j)..    xUI_sali(i,j) =e= (1- rd(i,j)*0.01)*xUI_entr(i,j);
Eq7(i)..      FUI_sal(i) =e= Sum(d,FUI_UD(i,d)) + FUI_mf(i) +
                Sum (i2, FI(i,i2));
Eq8(d)..      FUD(d) =e= Sum(i,FUI_UD(i,d)) + sum(s,FAFD(s,d));

```

```

Eq9(d,j)..      FUD(d)*xUD(d,j) =e=
                  Sum(i,FUI_UD(i,d)*xUI_sali(i,j))+
                  sum(s,FAFD(s,d)*xAF(s,j));
Eq10(d,j)..      xUD(d,j)=l= xUD_final(d,j) ;
Eq11 ..          FMF_out =e= sum(r,FF_mf(r)) + sum(d, FUD_mf(d)) +
                  sum(i, FUI_mf(i));

OBJ ..
TAC =e=          H*sum(s,F_fresca(s)*CFAF(s))
                  + AR*Sum(i,CIUI(i)*(FUI_sal(i)**alfa))
                  + H*Sum(i,CO_I(i)*FUI_sal(i))
                  ;

*Limites interceptos
FUI_sal.up(i)=sum(r,FUF_out(r));
FUI_entr.up(i)=sum(r,FUF_out(r));
xUI_entr.up(i,j)= smax(d,xUD_final(d,j));
xUI_sali.up(i,j)= (1- rd(i,j)*0.01)*xUI_entr.up(i,j);

FI.fx(i,i2)$(ord(i)=ord(i2))=0;

OPTIONS NLP=BARON;

model Integracion_masical/all/;

solve Integracion_masical minimizing TAC using NLP;

```