

**DESARROLLO DE UN PROCESO PARA EL APROVECHAMIENTO INTEGRAL
DE MICROALGAS PARA LA OBTENCIÓN DE BIOCOMBUSTIBLES**

EDUARDO LUIS SÁNCHEZ TUIRÁN

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
DOCTORADO EN INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2012

**DESARROLLO DE UN PROCESO PARA EL APROVECHAMIENTO INTEGRAL
DE MICROALGAS PARA LA OBTENCIÓN DE BIOCOMBUSTIBLES**

EDUARDO LUIS SÁNCHEZ TUIRÁN

**Tesis doctoral presentada para optar por el título de
Doctor en Ingeniería Química**

Director

Dr.Sc. Viatcheslav Kafarov

Profesor Titular Universidad Industrial de Santander

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
DOCTORADO EN INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2012

AGRADECIMIENTOS

A Karina, mi esposa, compañera, amiga y cómplice porque juntos luchamos por encontrar un mejor futuro.

A Jimena, mi hija, quien creció y aprendió a tener paciencia.

A los queridos abuelos de mi esposa, Alicia Angarita y Rodrigo Delgado, quienes a través de su inmenso amor hacia nuestra hija nos apoyaron en momentos muy difíciles.

A Juan Carlos, Gloria, Daniela, Juliana, Sofía y Elizabeth por su invaluable ayuda, comprensión y amor.

A Ledy y la familia Castellanos por tanto cariño.

A mi familia por toda la fuerza y apoyo emocional.

A Colciencias por la beca-crédito que me ayudó a lograr esta etapa de mi carrera profesional.

Al profesor Viatcheslav Kafarov quien, a través del ejemplo, me enseñó tantas cosas. Rigor científico, gestión del conocimiento y relaciones académicas que ahora estoy valorando aún más y hace que mi admiración hacia él siga creciendo.

Al profesor Mahmoud El-Halwagi por compartir tanto conocimiento y acogerme tan cálidamente durante mi pasantía doctoral en la Universidad de Texas A&M.

Finalmente, agradezco a la Escuela de Ingeniería Química y a la Universidad Industrial de Santander por tantos maestros que fueron mi guía.

DEDICATORIA

A mi esposa y nuestra hija

TABLA DE CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN	17
1. BIOREFINERÍA A PARTIR DE USO INTEGRADO DE BIOMASA DE MICROALGAS	30
1.1. BENEFICIOS DE LOS BIOCOMBUSTIBLES A PARTIR DE MICROALGAS	30
1.2. BIOREFINERÍAS	32
1.2.1. BIOREFINERÍAS DE MICROALGAS.....	33
1.2.1.1. Sistemas de cultivo	34
1.2.1.2. Tecnologías de cultivo	35
1.2.1.3. Tecnologías de extracción de aceite.....	35
1.2.1.4. Producción de biodiesel a partir de aceite de microalgas	36
1.2.1.5. Producción de bioetanol de bagazo de microalga.....	37
1.3. INTEGRACIÓN DE PROCESOS APLICADA A REFINERÍA DE MICROALGAS	38
1.3.1. Objetivos de diseño para una biorefinería sostenible	38
1.3.2. Alternativas de integración en biorefinerías de microalga.....	39
2. MODELAMIENTO Y SIMULACIÓN DE LAS RUTAS EN ASPEN PLUS™	41
2.1. ANÁLISIS DE PROCESOS.....	41
2.2. SELECCIÓN DE LA MICROALGA.....	42
2.3. ESPECIFICACIONES DE LOS COMPONENTES	45
2.3.1. Selección del modelo termodinámico.....	50
2.3.2. Transesterificación	59
2.3.3. Esterificación.....	62
2.3.4. Cinética de la reacción.....	62
2.4 VALIDACIÓN DEL MODELAMIENTO DE LOS COMPONENTES	64
3. CASOS DE ESTUDIO.....	74

3.1. Caso 1: Producción de biodiesel a partir del procesamiento de aceite de microalga <i>Chlorella vulgaris</i> libre de FFA's a través de transesterificación con metanol en medio básico.	75
3.2. Caso 2: Evaluación de las etapas de reacción para la obtención de biodiesel: esterificación y transesterificación.	88
3.3. Caso 3: Producción de biodiesel a partir de microalga <i>Chlorella vulgaris</i> mediante esterificación (ácida) y transesterificación (básica) con metanol.....	93
3.4. Caso 4: Producción de biodiesel a partir de microalga <i>Chlorella vulgaris</i> mediante pretratamiento con ZnCl ₂ y transesterificación (básica) con metanol.....	97
3.5. Caso 5: Producción de biodiesel a partir de microalga <i>Chlorella vulgaris</i> mediante pretratamiento con ZnCl ₂ y transesterificación (básica) con etanol.....	100
4. INTEGRACIÓN DE PROCESOS.....	105
4.1. GENERALIDADES.....	105
4.2. INTEGRACIÓN ENERGÉTICA. CASO 1 (SECCIÓN 3.1).....	106
4.3. INTEGRACIÓN ENERGÉTICA. CASO 2 (SECCIÓN 3.2).....	108
4.4. INTEGRACIÓN ENERGÉTICA. CASO 3 (SECCIÓN 3.3).....	110
4.5. INTEGRACIÓN ENERGÉTICA. CASO 4 (SECCIÓN 3.4).....	113
4.6. INTEGRACIÓN ENERGÉTICA. CASO 5 (SECCIÓN 3.5).....	115
5. RUTA PROPUESTA.....	117
6. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.....	120
6.1. CONCLUSIONES GENERALES DE LA INVESTIGACIÓN.....	120
6.2. RECOMENDACIONES PARA TRABAJO POSTERIOR.....	123
BIBLIOGRAFÍA.....	125
ANEXOS.....	148

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1 Composición de los aceites de palma, soya, girasol y <i>Chlorella vulgaris</i>	44
Tabla 2. Predicción de modelos termodinámicos para el proceso de decantación - Sistema Biodiesel (FAME) + Metanol + Glicerol	54
Tabla 3 Predicción de modelos termodinámicos para el proceso de decantación - Sistema FAEE + Etanol + Glicerol	55
Tabla 4 Masa molar reactivos y productos en la reacción de transesterificación	61
Tabla 5 Área de cultivo necesaria para la obtención de 280,000 kg/día de aceite a partir de diferentes fuentes.....	61
Tabla 6 Información general de los casos de estudio	74
Tabla 7 Composición del aceite de microalga <i>Chlorella vulgaris</i>	76
Tabla 8 Condiciones del biodiesel obtenido en el Caso de Estudio 1.....	79
Tabla 9 Condiciones del biodiesel obtenido en el Caso de Estudio 2.....	91
Tabla 10 Condiciones del biodiesel obtenido en el Caso de Estudio 3.....	96
Tabla 11 Condiciones del biodiesel obtenido en el Caso de Estudio 4.....	99
Tabla 12 Condiciones del biodiesel obtenido en el Caso de Estudio 5.....	103
Tabla 13 Comparación de las propiedades del biodiesel obtenido en cada uno de los Casos de Estudio realizados.	104
Tabla 14 Corrientes frías y calientes para la integración – Caso 1 (Sección 3.1)	107
Tabla 15 Comparación de alternativas de integración – Caso 1.....	108
Tabla 16 Corrientes frías y calientes para la integración – Caso 2 (Sección 3.2)	109
Tabla 17 Comparación de alternativas de integración – Caso 2.....	110
Tabla 18 Corrientes frías y calientes para la integración – Caso 3 (Sección 3.3)	111
Tabla 19 Comparación de alternativas de integración – Caso 3.....	112
Tabla 20 Corrientes frías y calientes para la integración – Caso 4 (Sección 3.4)	113

Tabla 21 Comparación de alternativas de integración – Caso 4.....	114
Tabla 22. Corrientes frías y calientes para la integración – Caso 5 (Sección 3.5).....	115
Tabla 23 Comparación de alternativas de integración – Caso 5.....	116

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1 Metodología de la investigación.....	24
Figura 2 Obtención de biodiesel a partir de microalga sin integración	40
Figura 3 Esquema general del Análisis de Procesos.....	41
Figura 4 Productividad de diferentes fuentes de aceites vegetales y animales.	43
Figura 5. Molécula de FFA C16:0 creada en Symyx Draw™	47
Figura 6 Molécula de TG18:0 creada en Symyx Draw™	47
Figura 7 Molécula de FAME18:0 creada en Symyx Draw™	47
Figura 8 . Molécula de FAEE16:0 creada en Symyx Draw™	47
Figura 9 Molécula del FFA C18:1 tipo cis- Δ^9 creada en Symyx Draw™	48
Figura 10 Molécula del triglicérido C18:2 tipo cis, cis - Δ^9, Δ^{12} creada en Symyx Draw™	48
Figura 11 Molécula del metiléster de ácido graso C18:3 tipo cis, cis, cis - $\Delta^9, \Delta^{12}, \Delta^{15}$ creada en Symyx Draw™	49
Figura 12 Molécula del etiléster de ácido graso C16:3 tipo cis, cis, cis - $\Delta^9, \Delta^{12}, \Delta^{15}$ creada en Symyx Draw™	50
Figura 13 ELL para el sistema Metil-oleato + Metanol + Glicerol a 333 K Predicción ofrecida por UNIFAC en Aspen Plus™	56
Figura 14 ELL para el sistema Metil-oleato + Metanol + Glicerol a 333 K Predicción del modelo SRK simulado en Aspen Plus™	57
Figura 15 ELL para el sistema Metil-oleato + Metanol + Glicerol a 333 K Predicciones de los modelos UNIFAC y SRK simulado en Aspen Plus™ y datos experimentales	58
Figura 16. Densidad del biodiesel obtenido a partir de aceite de Palma Africana .	65
Figura 17 Densidad del biodiesel obtenido a partir de aceite de soya	66
Figura 18 Densidad del biodiesel obtenido a partir de aceite de girasol	66
Figura 19 Viscosidad cinemática del biodiesel obtenido a partir de aceite de Palma Africana.....	67

Figura 20	Viscosidad cinemática biodiesel obtenido a partir de aceite de soya....	68
Figura 21	Viscosidad cinemática del biodiesel obtenido a partir de aceite de girasol	68
Figura 22	Número de cetano del biodiesel obtenido a partir de aceite de Palma Africana.....	69
Figura 23	Número de cetano del biodiesel obtenido a partir de aceite de soya....	70
Figura 24	Número de cetano del biodiesel obtenido a partir de aceite de girasol	70
Figura 25	Punto de nube del biodiesel obtenido a partir de aceite de Palma Africana.....	71
Figura 26	Punto de nube del biodiesel obtenido a partir de aceite de soya	72
Figura 27	Punto de nube del biodiesel obtenido a partir de aceite de girasol	72
Figura 28	Diagrama de proceso de producción de biodiesel a partir de aceite de microalga mediante catálisis homogénea básica.....	77
Figura 29	Impactos de las fases de producción y distribución/uso del biodiesel .	82
Figura 30	Distribución de aportes de emisiones por la transesterificación del aceite de microalga.....	83
Figura 31	Diagrama simplificado del análisis exergético para el proceso	87
Figura 32	Diagrama de proceso considerando dos etapas de reacción	89
Figura 33	Diagrama general del proceso considerando dos etapas de reacción y transesterificación con metanol.....	93
Figura 34	Diagrama de proceso considerando pretratamiento con $ZnCl_2$ y transesterificación con metanol.....	97
Figura 35	Diagrama de proceso considerando pretratamiento con $ZnCl_2$ y transesterificación con etanol.....	101
Figura 36	<i>Grand composite curve</i> (GCC) para el Caso 1	107
Figura 37.	<i>Grand composite curve</i> (GCC) para el Caso 2	110
Figura 38	<i>Grand composite curve</i> (GCC) para el Caso 3	112
Figura 39	<i>Grand composite curve</i> (GCC) para el Caso 4	114
Figura 40	<i>Grand composite curve</i> (GCC) para el Caso 5	116
Figura 41	Proceso seleccionado para la obtención biodiesel a partir de MAO. ...	118

LISTA DE ANEXOS

	Pág.
Anexo A PLANTAS PRODUCTORAS DE BIODIESEL EN FUNCIONAMIENTO EN COLOMBIA	148
Anexo B. NORMATIVAS DE LA UNIÓN EUROPEA Y ESTÁNDAR AMERICANO PARA EL BIODIESEL PRODUCIDO.....	149
Anexo C MOLÉCULAS DESARROLLADAS EN EL <i>SOFTWARE</i> SYMYX DRAW™	151
Anexo D CÁLCULO DE PROPIEDADES TERMODINÁMICAS MEDIANTE ASPEN PLUS™	161
Anexo E INFORMACIÓN DETALLADA DE LOS CASOS SIMULADOS.....	167
Anexo F REDES DE INTERCAMBIO DE CALOR (HEN) DISEÑADAS PARA LOS CASOS	189
Anexo G COMPARACIÓN DE LOS REQUERIMIENTOS ENERGÉTICOS DE LOS CINCO CASOS DE ESTUDIO	193

TÍTULO: DESARROLLO DE UN PROCESO PARA EL APROVECHAMIENTO INTEGRAL DE MICROALGAS PARA LA OBTENCIÓN DE BIOCOMBUSTIBLES*

AUTOR: EDUARDO LUIS SÁNCHEZ TUIRÁN**

PALABRAS CLAVES: Microalga, Biocombustibles de tercera generación, Biodiesel, Bioetanol, Integración de procesos.

DESCRIPCIÓN:

Los biocombustibles tradicionales están siendo fuertemente criticados, principalmente en Europa y Norteamérica debido a que no hay realmente un balance neutro de CO₂ y su producción se basa en la utilización de materia prima que normalmente sería destinada a la alimentación. Para lograr implementar el proceso de producción de biodiesel a escala industrial y que sea competitiva con el diesel de petróleo es necesario encontrar materias primas que posean mayores rendimientos de producción de aceite que los cultivos tradicionales de oleaginosas. En el panorama de las materias primas aparecen con fuerza las microalgas. Debido a la novedad de estos cultivos alternativos, no existen aún esquemas integrados de aprovechamiento para la obtención de biocombustibles. Es por eso que el desarrollo de estos procesos a través de la aplicación de los principios de la Ingeniería Química en diversas áreas permitirá obtener un diseño novedoso de aprovechamiento total de biomasa de microalga que permita la producción de biocombustibles de manera sostenible y eficiente.

Teniendo en cuenta lo anterior, en esta investigación fue desarrollado un análisis para el diseño de un proceso integrado de aprovechamiento de microalgas en la producción conjunta de biocombustibles basado en principios de síntesis e integración de procesos.

El Capítulo I describe de manera conceptual los principales aspectos del procesamiento y utilización de microalgas basado en esquemas de biorefinería. El Capítulo II está dedicado a la descripción del modelamiento y validación de las propiedades fisicoquímicas de los componentes y de las rutas seleccionadas usando Aspen Plus™. El Capítulo III describe los análisis realizados a los casos de estudios evaluados y su comparación. Posteriormente en el Capítulo IV se describen las propuestas de integración energética a los casos de estudio analizados. Finalmente, en el Capítulo V se describen las alternativas de producción propuestas con base en los análisis realizados.

* Tesis de doctorado

** Universidad Industrial de Santander, Facultad de Ingenierías Fisicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química, Doctorado en Ingeniería Química, Director: Dr. Sc. Viatcheslav Kafarov.

TITLE: DEVELOPMENT OF A BIOFUELS PRODUCTION PROCESS FOR THE INTEGRAL USE OF MICROALGAE*

AUTHOR: EDUARDO LUIS SANCHEZ TUIRAN**

KEYWORDS: Microalgae, Third generation biofuels, Biodiesel, Bioethanol, Process integration.

DESCRIPTION:

Traditional biofuels have been criticized, primarily in Europe and North America because there is not a neutral CO₂ balance and its production is based on raw materials that are used for human food. To achieve an industrial and competitive biodiesel production process it is necessary to find new raw materials with higher oil yields than those from traditional cultures. Microalgae emerges as a new biomass-to-biofuels source. Because of its novelty, there is not yet integrated schemes for the biofuels production from microalgae. The development of these processes of total exploitation of microalgae biomass through the application of Chemical Engineering principles will allow a biofuel production in a sustainable and efficient manner

Considering the above, and based on the principles of synthesis and process integration, in this research was developed an analysis for the design of a joint production of biofuels process by means of the integrated use of microalgae biomass.

Chapter I describes conceptually the main aspects of the processing and usage of microalgae based on biorefinery schemes. Chapter II is devoted to the description of the modeling and validation of the physicochemical properties of the components and routes selected using Aspen Plus™. Chapter III describes the analyzes of the evaluated and compared case studies. Chapter IV describes the energetic integration schemes proposed of the case studies. Finally, Chapter V describes all the alternative proposals based on the analysis developed.

* Doctoral thesis

** Faculty of Physicochemical Engineering, Scholl of Chemical Engineering. Ph.D. in Chemical Engineering. Director Dr. Sc. Viatcheslav Kafarov.

INTRODUCCIÓN

La exploración de nuevas fuentes de energía no convencionales en Colombia se ha consolidado debido a la creciente necesidad de importar combustible fósil y a los beneficios ambientales que ofrece el uso de los biocombustibles. El gobierno nacional no ha sido ajeno a esta situación y ha formulado las leyes 693 de 2001 y 939 de 2004 que promueven el uso del 5 % de biodiesel y 10 % bioetanol en el diesel y gasolina nacional, respectivamente, además de crear incentivos para la producción de biodiesel (ley 934 de 2004). Debido a esto se han desarrollado proyectos para producir biodiesel en el país alcanzándose una producción de 337,713 toneladas de biodiesel en el 2010 (Fedebiocombustibles, 2011). Información relacionada con las plantas de biodiesel actualmente en funcionamiento en Colombia es presentada en el Anexo A.

La Agencia Internacional de Energía, ha reportado que la dinámica del crecimiento del mercado de los biocombustibles está asociada con la evolución de la demanda mundial de energía primaria debido al crecimiento económico, los desarrollos tecnológicos y el desarrollo de fuentes alternativas de energía como medidas implementadas para hacerle frente al cambio climático. Así, se estima que en el año 2020 la demanda de energía será de 16,000 Mtep (millones de toneladas de equivalente de petróleo), que corresponden a una tasa de crecimiento del 1.7 % anual*.

Tradicionalmente, el biodiesel es obtenido a través de la transesterificación de diferentes aceites vegetales con un alcohol para la obtención de metil- o

*Tomado de: Ojeda, K., **Sánchez, E.**, Kafarov, V., "BIOCOMBUSTIBLES LÍQUIDOS EN COLOMBIA" En: ***Biocombustibles Líquidos en Iberoamérica***. Argentina ISBN: 978-987-652-043-0- Ed.: Ediciones Cooperativas, p. 107 - 123, 2009. ***Biocombustibles Líquidos en Iberoamérica***. Argentina ISBN: 978-987-652-043-0- Ed.: Ediciones Cooperativas, p. 107 - 123, 2009.

etilésteres (dependiendo del alcohol utilizado, metanol o etanol) y glicerol como co-producto principal. El glicerol formado durante el proceso puede ser purificado y usado en industrias farmacéuticas, cosméticas y de alimentos.

Entre los diversos aceites vegetales que son usados con mayor frecuencia como materia prima para la obtención de biodiesel están el de soya, canola, palma y girasol, con rendimientos variables de producción de biodiesel dependiendo de la materia prima usada. El aceite de palma, después del aceite de soya, es el más consumido a nivel mundial. En nuestro país, la palma africana es la materia prima con mayor potencial para producir biodiesel debido a sus condiciones de cultivo que permiten altos rendimientos por unidad de área cultivada, el bajo grado de desarrollo de otras oleaginosas y a su tasa de crecimiento en área cultivada. Colombia cuenta con 394,000 hectáreas cultivadas, permitiendo una producción de 801,000 toneladas de aceite crudo de palma en el año 2009 (Fedebiocombustibles, 2011). Según proyecciones de la Federación Nacional de Cultivadores de Palma (FEDEPALMA), en el año 2020 habrá cultivadas 743,000 hectáreas con una producción de 5.5 toneladas de aceite crudo por hectárea de palma cultivada.

La producción de biodiesel está relacionada directamente con la cantidad de materia prima disponible, vegetal en su mayor parte. Hoy en día la mayoría de los países desarrollados y algunos en vías de desarrollo, exigen diferentes porcentajes de mezcla de biocombustibles con el diesel y la gasolina. Sin embargo, la producción de biodiesel a partir de las materias primas tradicionales resulta insuficiente para satisfacer las necesidades actuales que permitan cumplir con las legislaciones vigentes y alcanzar una mayor cobertura en la utilización de este biocombustible. Adicionalmente, los biocombustibles tradicionales están siendo fuertemente criticados, principalmente en Europa y Norteamérica debido a que no hay realmente un balance neutro de CO₂ y su producción se basa en la utilización de materia prima que normalmente sería destinada a la alimentación

humana y animal (como es el caso de la soya, el maíz, el maní, la yuca, la caña de azúcar y la remolacha) o se utilizan tierras fértiles en detrimento de la producción de alimento o a costa de la disminución de áreas de conservación mediante sustitución de bosques nativos (como es el caso de la palma africana, la *Jatropha* o la higuera). También se critica la falta de adecuación ambiental de los cultivos en relación al consumo de agua para irrigación, a la fertilización química de los suelos, al uso a veces indiscriminado y abusivo de pesticidas y a la generación, sin ninguno o poco manejo, de residuos y subproductos, así como de efluentes contaminantes.

Para lograr implementar el proceso de producción de biodiesel a escala industrial y que sea competitiva con el diesel de petróleo, es necesario encontrar materias primas que posean mayores rendimientos de producción de aceite que los cultivos de oleaginosas (palma africana en el caso colombiano) usados actualmente.

En los últimos años se han realizado investigaciones en diferentes países para implementar el cultivo de microalgas como una opción de gran potencial en la producción de combustibles líquidos para el transporte ya que mediante su uso se reducen las emisiones de gases de efecto invernadero, con balance neutral en términos de CO₂, sin emisiones de óxidos de azufre o de plomo. Adicionalmente, su productividad es tan elevada que cuando se compara con las oleaginosas tradicionales, se estima que las microalgas alcanzan rendimientos de 10,000-20,000 m³ de aceite por cada kilómetro cuadrado cultivado (con profundidades típicas de 0.3 m), que resultan mucho más elevado que el alcanzado por la colza, la soya y la palma africana (120 m³/km², 40 m³/km² y 600 m³/km², respectivamente) (Chisti, 2007).

Las microalgas son materia prima de biocombustibles, en particular del biodiesel, aunque también pueden producir metano, bioetanol e hidrógeno (Sheehan *et al.*, 1998). Algunas especies de microalgas presentan características físicas y

químicas que las hacen más adecuadas que otras. La producción de biocombustible por hectárea es mucho más rentable que el biocombustible obtenido a partir cualquier otro tipo de cultivo tradicional, ya que tienen la capacidad de duplicar su biomasa en menos de 24 horas (Chisti, 2008). Las microalgas pueden ser cultivadas en piletas (*raceways ponds*) o en tanques interiores bajo condiciones controladas (fotobiorreactores) (Terry y Raymond, 1985) (Sánchez *et al.*, 1999) (Pulz, 2001).

Los cultivos de especies oleaginosas pueden proporcionar sólo pequeñas cantidades de biodiesel para el mezclado con el diesel de petróleo, incluso para concentraciones bajas como en el caso de las mezclas B5 (5 % biodiesel y 95 % diesel fósil) y son incapaces de proveer las grandes cantidades de biodiesel necesarias para desplazar eventualmente todos los combustibles de transporte provenientes del petróleo. Según Chisti (2008), el biodiesel producido a partir de aceite de microalgas es la única alternativa real para este logro.

Países como Japón, España, Alemania, Holanda, Australia, Nueva Zelanda, Estados Unidos, Argentina, Chile y Brasil se encuentran en etapa de exploración de la tecnología de producción de biocombustibles a partir de microalgas como una alternativa real a las necesidades de diversificación y adecuación ambiental exigidas debido a su uso prácticamente nulo como alimento, rápida velocidad de crecimiento en diversos ambientes y posibilidad de aprovechamiento de terrenos no aptos para fines agrícolas (Chisti, 2007).

En América Latina el estudio de la producción de biocombustibles a partir de microalgas está tomando auge debido a las ventajas que trae el uso de esta materia prima. El hecho de que Colombia esté localizada en la región ecuatorial ofrece una ventaja sobre la mayoría de todos los países antes mencionados, los cuales están sujetos a ciclos estacionales de producción, siendo obligados a gastos extras de energía para poder mantener una producción estable y sostenida

a lo largo de todo el año. Igualmente, nuestro país posee una enorme variedad de hábitats acuáticos continentales y marinos en donde es posible encontrar una gran biodiversidad y, por lo tanto, disponer de un abanico amplio de alternativas. Por todo ello, los biocombustibles obtenidos a partir de microalgas se convierten en una energía renovable muy atractiva y altamente competitiva para Colombia.

Debido a la novedad de estos cultivos alternativos, no existen aún esquemas integrados de aprovechamiento para la obtención de biocombustibles. Es por eso que el desarrollo de estos procesos a través de la aplicación de los principios de la Ingeniería Química en diversas áreas permitirá obtener un diseño novedoso de aprovechamiento total de biomasa de microalga que permita la producción de biocombustibles de manera sostenible y eficiente.

Teniendo en cuenta lo anterior, en esta investigación fue desarrollado un análisis para el diseño de un proceso integrado de aprovechamiento de microalgas en la producción conjunta de biocombustibles basado en principios de síntesis e integración de procesos. La posterior aplicación de principios de integración energética permitió plantear un esquema de producción integrado con un mínimo consumo de energía proveniente de fuentes externas. Así, los resultados de este trabajo podrán ser utilizados en el futuro como una propuesta de diseño para la implementación del proceso productivo a partir de esta materia prima alternativa.

Las investigaciones actuales en el área de Ingeniería de Procesos se han expandido hacia el planteamiento de métodos para alcanzar el desarrollo sostenible de los sistemas. La implementación de un proceso sostenible para el aprovechamiento integral de microalgas requiere un análisis profundo de aspectos relacionados con el diseño basado en el aprovechamiento integral de los recursos.

La idea de obtener combustibles a partir de algas no es nueva (Chisti, 1980)(Nagle y Lemke, 1990)(Sawayama *et al.*, 1995) aunque sí lo es el interés que

recientemente ha despertado debido a los elevados precios del petróleo y el calentamiento global asociado al uso indiscriminado de combustibles fósiles.

Las microalgas ya son una nueva opción para la obtención de biocombustible en el futuro inmediato. Si bien aún falta desarrollar mucha investigación, principalmente en lo relacionado a mejoramiento genético (Donghui *et al.*, 2008), ya hay algunos proyectos productivos en ejecución (Shi *et al.*, 2004) y datos que muestran las ventajas de esta tecnología: costos relativamente bajos de cosecha y transporte, menor gasto de agua, mayor eficiencia fotosintética que los otros organismos vegetales, utilización de agua de residuos orgánicos, posibilidad de cultivos en agua salada, alta fijación de CO₂, lo que puede contribuir a reducir el efecto invernadero (Kadam, 2002).

Los análisis de producción de biodiesel se han estudiado previamente usando *software* comercial (Zhang *et al.*, 2003a, Zhang *et al.*, 2003b); sin embargo, dichos estudios han simulado el aceite de canola mediante una molécula de trioleína debido a la alta composición de ácido oleico en dicho aceite. Estas suposiciones han mostrado buenos resultados cuando se trabaja con aceites vegetales. Sin embargo, debido a la dificultad experimental que ha conllevado la falta de disponibilidad de materia prima de aceite de microalga, no existen reportes experimentales sobre el desempeño de biodiesel de microalga que permita verificar la viabilidad de esa aproximación.

HIPÓTESIS

Es posible diseñar procesos de aprovechamiento integral de la biomasa de microalgas a través de la aplicación de análisis energéticos, exergéticos y ambientales basados en un modelamiento más preciso de los componentes prioritarios del aceite de microalgas.

Por esta razón, mediante esta tesis se realizó un modelo basado en un aceite de microalgas caracterizado con nueve triglicéridos y nueve ácidos grasos libres; y el biodiesel con nueve metilésteres de ácidos grasos y nueve etilésteres de ácidos grasos; en contraste con otros estudios donde realizan aproximaciones considerando un máximo de cuatro componentes para el aceite y para el biodiesel (García *et al.*, 2010). Dicha profundización permite anticipar una mayor confiabilidad basada en un diseño computacional que incluya una gran cantidad de los compuestos presentes en la microalga y sus posibles interacciones en la producción de biodiesel.

OBJETIVO GENERAL DE LA INVESTIGACIÓN

Diseñar un proceso de aprovechamiento integral de la biomasa de microalga para la producción de biocombustibles basado en un modelamiento realista de las moléculas composicionales de la microalga.

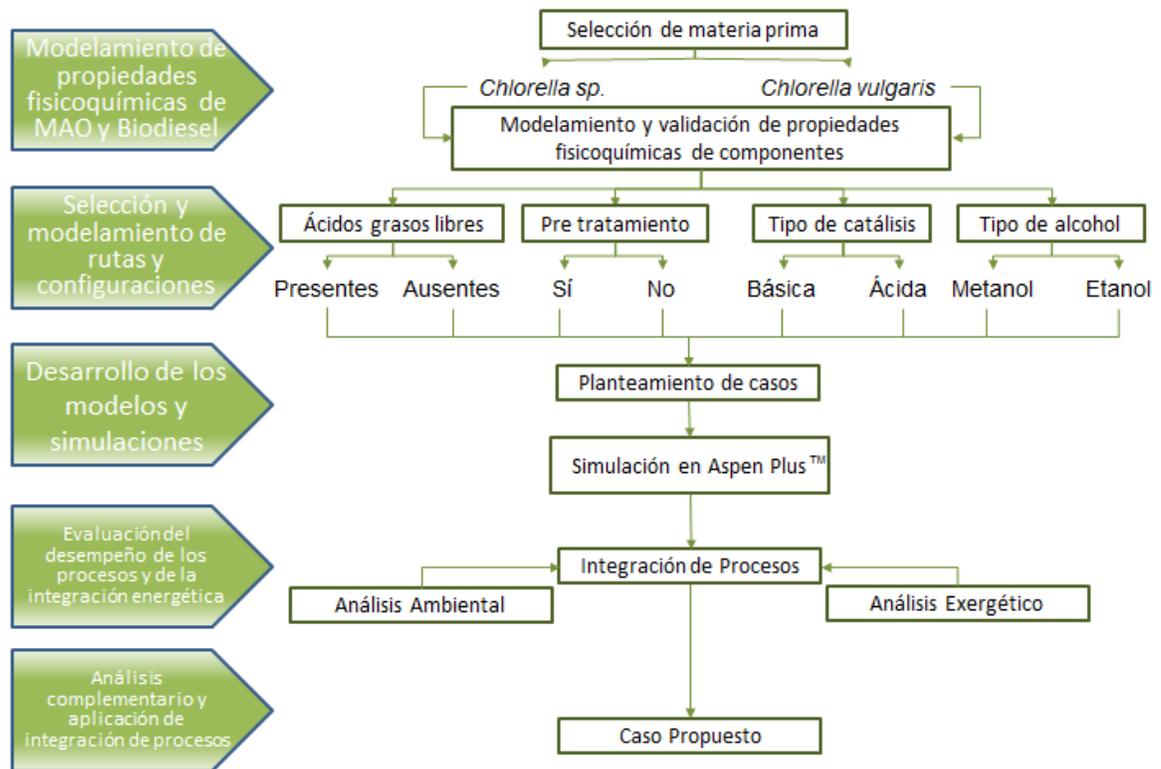
OBJETIVOS ESPECÍFICOS:

- Modelar y validar las propiedades fisicoquímicas de los componentes del aceite seleccionado y de la biomasa residual de microalgas de uso potencial como materia prima para la producción de biocombustibles.
- Especificar y modelar las rutas más adecuadas para la obtención de biodiesel a partir de aceite de microalgas y bioetanol a partir del uso de biomasa residual de las microalgas.
- Proponer y modelar un esquema de producción de biocombustibles a partir de uso integral de biomasa de microalgas usando conceptos de Integración de Procesos.

METODOLOGÍA DE LA INVESTIGACIÓN

La metodología de la investigación utilizada para lograr los objetivos planteados es presentada en la figura 1.

Figura 1 Metodología de la investigación



Fuente: El autor

Con lo anterior, la tesis se ha dividido en cinco capítulos principales: El Capítulo I describe de manera conceptual los principales aspectos del procesamiento y utilización de microalgas basado en esquemas de biorefinería. El Capítulo II está dedicado a la descripción del modelamiento y validación de las propiedades físico-químicas de los componentes y de las rutas seleccionadas usando Aspen Plus™. El Capítulo III describe los análisis realizados a los casos de estudios evaluados y su comparación. Posteriormente en el Capítulo IV se describen las

propuestas de integración energética a los casos de estudio analizados. Finalmente, en el Capítulo V se describen las alternativas de producción propuestas con base en los análisis realizados.

NOVEDAD CIENTÍFICA

- Con este trabajo se desarrolló por primera vez un modelo realista del aceite de microalgas basado en el modelamiento detallado de nueve triglicéridos y nueve ácidos grasos libres en contraste con trabajos anteriores donde se reportaban hasta cuatro componentes.
- Con este trabajo se modeló por primera vez un biodiesel a partir de aceite de microalgas, incluyendo la producción con metanol y con etanol, basado en el modelamiento detallado de nueve metilésteres de ácidos grasos y nueve etilésteres de ácidos grasos.
- Se analizó y comparó diferentes esquemas de producción de biodiesel basado en el modelo detallado de las materias primas.
- Se combinaron los conceptos de integración de procesos y exergía para el análisis y selección de rutas de aprovechamiento integral de microalgas en la producción de biocombustibles.

IMPORTANCIA PRÁCTICA

Este trabajo permitió el establecimiento de un esquema productivo de aprovechamiento integral de microalgas, basado en modelos detallados de los componentes y la aplicación de metodologías de integración de procesos, análisis ambientales y exergéticos. Los resultados de este trabajo podrán ser utilizados en el futuro como una propuesta de diseño para la implementación del proceso productivo a partir de esta materia prima alternativa.

PUBLICACIONES

Algunos resultados de la investigación se han publicado en:

Revistas

Sánchez, E., Ojeda, K., El-Halwagi, M., Kafarov, V. *Biodiesel from microalgae oil production in two sequential esterification/transesterification reactors: pinch analysis of heat integration.* **Chemical Engineering Journal** - doi:10.1016/j.cej.2011.07.001

Ojeda, K., Sánchez, E., El-Halwagi, M., Kafarov, V. *Exergy analysis and process integration of bioethanol production from acid pre-treated biomass: comparison of SHF, SSF and SSCF pathways.* **Chemical Engineering Journal** - doi:10.1016/j.cej.2011.06.083

Peralta, Y, Sánchez, E., Kafarov, V. *Exergy Analysis for Third Generation Biofuel Production from Microalgae Biomass.* **Chemical Engineering Transactions** Vol. 21, 2010. 1363 -1368. ISSN 1974-9791

Pardo, Y. Sánchez, E., Kafarov, V. *Life Cycle Assessment of Third Generation Biofuels Production.* **Chemical Engineering Transactions** Vol. 21, 2010. 1177 - 1182. ISSN 1974-9791

Sánchez, E., Ojeda, K., Kafarov, V. *Diseño de producción conjunta biodiesel – bioetanol.* **Revista Energía y Computación.** Ed. 27 Vol. 15 N.º 1. 2007. ISSN 0121-5299

Capítulos de libros

Ojeda, K., Sánchez, E., Kafarov, V. "Biocombustibles Líquidos en Colombia" Biocombustibles Líquidos en Iberoamérica. Argentina, 2009. **ISBN 978-987-652-043-0.**

Sánchez, E., El-Halwagi, M., Kafarov, V., "Integrated utilization of algae biomass in a biorefinery based on a biochemical processing platform" En: **Integrated Biorefineries: Design, Analysis, and Optimization.** (El-Halwagi, M. and Paul, S.) CRC Press/Taylor & Francis (2012). En edición.

Trabajos en eventos

Sánchez, E., Kafarov, V. *Biodiesel from microalgae oil production in two sequential esterification/transesterification reactors: pinch analysis of heat integration.* **XIX International Conference on Chemical Reactors CHEMREACTOR-19. Austria, 2010.**

Ojeda, K., Sánchez, E., Suarez, J., Ávila, O., Quintero V., El-Halwagi, M., Kafarov, V. "Application of computer-aided process engineering and exergy analysis for evaluation of different routes of biofuels production from lignocellulosic biomass" **International-Mexican Congress on Chemical Reaction Engineering- 2010. Mexico, 2010.**

Sánchez, E., Ojeda, K., Kafarov, V. "Sustainable production of third generation biofuels - case study: integrated use of microalgae biomass for bioethanol-biodiesel production". **5th Dubrovnik Conference on Sustainable Development of Energy, Water and Environment Systems. Croatia, 2009.**

Sánchez, E., Ojeda, K., Kafarov, V. "Uso integrado de microalgas para la producción sostenible de biocombustibles". **IV SIMPOSIO DE QUÍMICA APLICADA – SIQUIA 2009. Colombia, 2009.**

Sánchez, E., Ojeda, K., Kafarov, V. "Simulación de diferentes escenarios de transesterificación catalítica de aceites de palma y microalgas para producción de biodiesel". **XVI Congreso Argentino de Catálisis. Argentina, 2009.**

Sánchez, E., Ojeda, K., Kafarov, V. "*Proposal of joint production of Biodiesel - Bioethanol fuels in Colombia*" **4thDubrovnik Conference on Sustainable Development of Energy, Water and Environment Systems. Croatia, 2007.**

Sánchez, E., Ojeda, K., Kafarov, V. "Producción conjunta de biocombustibles: Biodiesel-Bioetanol" **X Seminario Internacional de Medio Ambiente y Desarrollo Sostenible - SIMADS 2007. Colombia, 2007.**

Sánchez, E., Ojeda, K., Kafarov, V. "Producción dual de biocombustibles: Biodiesel-Bioetanol". **XXIV Congreso Nacional de Ingeniería Química. Colombia, 2007.**

Ojeda, K., Sánchez, E., Hernández, L., Kafarov, V. "Desarrollo sostenible de la industria de biocombustibles en Colombia" **X Seminario Internacional de Medio Ambiente y Desarrollo Sostenible - SIMADS 2007. Colombia, 2007.**

Ojeda, K., Sánchez, E., Kafarov, V. "Situaciones y perspectivas de los biocombustibles en Colombia" - **6thInternational congress of distributed generation and energy in rural places, Campinas – Brazil, 2006.** Proceedings online. Available from: http://www.proceedings.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=MSC000000022006000200041&lng=en&nrm=abn. Access on: Nov. 17th of 2010.

Ojeda, K., Sánchez, E., González, E., Prias, O., Kafarov, V. “Posibilidades colombianas para la producción conjunta de biocombustibles y co-generación de energía” In **4th International workshop of energy and environment**. Cuba, 2006.

1. BIOREFINERÍA A PARTIR DE USO INTEGRADO DE BIOMASA DE MICROALGAS[†]

1.1. BENEFICIOS DE LOS BIOCOMBUSTIBLES A PARTIR DE MICROALGAS

Las algas han sido usadas con diferentes fines en los cuales se destacan el uso en alimentación de peces, producción de vitaminas, entre otros productos. Sin embargo, en los últimos años, la demanda energética ha crecido dramáticamente proponiendo nuevos retos a la comunidad científica internacional sobre la investigación y desarrollo de nuevas y eficientes fuentes de energía que brinden buenos rendimientos con favorecimiento en aspectos ambientales. Basado en esto, la producción de biocombustibles a partir de microalgas ha surgido como una opción prometedora debido a las características deseables de esta materia prima:

- Eficiencia: las algas pueden transformar la luz solar en biomasa.
- Producción de lípidos: algunas especies puede contener hasta un 80 % de su peso en biomasa seca (Metting, 1996; Spolaore *et al.*, 2006). Los niveles de producción más comunes de aceite son 20 %–50 % (Chisti, 2007).
- Rápido crecimiento: las algas tienen velocidades de crecimiento exponencial y pueden duplicar su biomasa en períodos cortos (3.5 h) (Chisti, 2007).
- Dióxido de carbono: la producción de biomasa de microalgas puede permitir la biofijación de CO₂ (1 kg de biomasa de algas seca utiliza aproximadamente 1.83 kg de CO₂) (Chisti, 2007).

[†]Adaptado de: **Sánchez, E., El-Halwagi, M., Kafarov, V.**, “*Integrated utilization of algae biomass in a biorefinery based on a biochemical processing platform*” En: *Integrated Biorefineries: Design, Analysis, and Optimization*. (El-Halwagi, M., and Paul, S.) CRC Press/Taylor & Francis (2012). En edición.

- Evita el debate de combustibles vs. seguridad alimentaria: las algas no son usadas como fuente primaria para la alimentación humana. Además, para el cultivo de algas puede incluso puede usarse zonas áridas no aptas para otros cultivos tradicionales.

Como fue mencionado por Valderrama *et al.* (2002), la microalga ha surgido como una de las prometedoras materias primas para biorefinerías debido a su disponibilidad y altos rendimientos en aceites. Diferentes a los cultivos de oleaginosas, la microalga puede crecer en tanques, unidades de fermentación e incluso en aguas de desecho (Pokoo-Aikins *et al.*, 2009; Converti *et al.*, 2009; Doušková *et al.*, 2010; Huang *et al.*, 2010; Harun *et al.*, 2011; Liu *et al.*, 2010; Najafabady *et al.*, 2010; Teresa *et al.*, 2010; Ahmad *et al.*, 2011; Amaro *et al.*, 2011; Chen *et al.*, 2011; Demirbas, 2011, 2007, 2005; Levine *et al.*, 2011; Moazami *et al.*, 2011; Tabatabaei *et al.*, 2011; Tang *et al.*, 2011; Yang *et al.*, 2011).

Existen diferentes maneras de cultivar las microalgas. Pueden ser cultivadas a escala laboratorio en un fotobiorreactor para asegurar el control del proceso para obtener un producto específico. Las variables más importantes que afectan el crecimiento y la composición de las microalgas a escala laboratorio son temperatura, pH, concentración de CO₂, nutrientes, mezcla, geometría y la intensidad de luz. Debido a su origen vegetal, un exceso o falta de luz, CO₂ o nutrientes puede tener un impacto negativo sobre el crecimiento y la acumulación de aceite.

Por otra parte, el cultivo de algas en tanques abiertos requiere una inversión de capital inicial para la construcción, pero el control, mantenimiento y costos operativos son bajos (Borowitzka, 1999). Zonas inadecuadas para el cultivo de productos tradicionales pueden ser usadas para la construcción de este tipo de tanques. Actualmente, la producción a gran escala de algas es usada para la

obtención de vitaminas o suplementos alimenticios; sin embargo, si se implementa la producción bajo los conceptos de biorefinería, gran parte de la producción mundial de microalgas sería usada para la producción de biocombustibles y otros productos de alto valor agregado.

1.2. BIOREFINERÍAS

El reciente interés en el campo de estudio de los sistemas de obtención de productos de origen biológico permite que en este momento existan diferentes enfoques para la definición del término “Biorefinería” (Kamm *et al.*, 2006). De acuerdo al Departamento de Energía de los Estados Unidos de América (DOE) una biorefinería es un concepto global de una planta de procesamiento donde la materia prima de origen biomásico es convertida en un espectro de productos valiosos. El Laboratorio Nacional de Energías Renovables de Estados Unidos de América (NREL, por sus siglas en inglés) define el término biorefinería como una instalación que integra procesos y equipos de conversión de biomasa para obtener combustibles, energía y productos químicos a partir de biomasa. Además, el concepto de biorefinería es análogo al concepto actual de refinería de petróleo en las cuales se obtienen múltiples productos provenientes del petróleo. Cabe destacar que las biorefinerías industriales se han identificado como la ruta más prometedora para la creación de una nueva industria doméstica basada en material biológico.

Actualmente, el concepto de biorefinería ha tenido gran aceptación a nivel social debido a que integra cuatro preocupaciones principales de la sociedad moderna: (1) seguridad energética, porque ofrece una alternativa ante recursos fósiles limitados; (2) protección ambiental, debido a la reducción de emisiones; (3) desarrollo económico, porque brinda nuevas oportunidades para los sectores

agrícolas y energético; y (4) el uso de recursos naturales como tierra y agua, debido al efecto de algunos cultivos sobre la seguridad alimentaria (Chen, 2008).

1.2.1. BIOREFINERÍAS DE MICROALGAS

En este sentido, el uso de materias primas como la microalga es una nueva y prometedora opción para biorefinerías. La microalga tiene la capacidad de producir una gran cantidad de productos que pueden ser usados en la industria farmacéutica, alimenticia, y de pigmentos (Oh *et al.*, 2003; Jiang, 2000). Algunos ejemplos de estos productos incluyen β -carotenos (Huang *et al.*, 2006; Del Campo *et al.*, 2007), vitamina B (He *et al.*, 2005), ácidos grasos poliinsaturados (Wen y Chen, 2003; Jiang *et al.*, 2004), entre otros (Blanco *et al.*, 2007; Shi *et al.*, 2002).

De acuerdo con Wijffels (2007), para el desarrollo de productos de microalgas en procesos industriales se deben considerar diferentes aspectos. Primero, se debe disponer de una gran cantidad de biomasa, preferiblemente en una instalación compacta; segundo, la biomasa debe contener altas concentraciones del producto deseado, lo cual puede alcanzarse con una evaluación del metabolismo y un cultivo controlado. Finalmente, el proceso global debe ser aplicable a escala industrial lo que implica el cultivo de una gran cantidad de metros cúbicos.

Las microalgas están compuestas principalmente por un contenido de lípidos y una fracción de residuo celulósico resultante del proceso de extracción. Los lípidos pueden ser utilizados dentro del concepto de biorefinería para la obtención de biodiesel mediante la transesterificación del aceite con un alcohol. De igual manera, los residuos celulósicos pueden ser aprovechados para la obtención de bioetanol.

Las biorefinerías han sido enfocadas en procesos bioquímicos comunes como la fermentación y la digestión anaerobia (Cherubini, 2010). Mediante la fermentación, los residuos celulósicos de las microalgas pueden ser convertidos en otros productos deseables como alcoholes que pueden ser recuperados por procesos de destilación y tamices moleculares. Sin embargo, pueden obtenerse otros productos y permitirían maximizar el beneficio por el uso total de la materia prima. Por ejemplo, el *Botryococcus braunii* posee una gran cantidad de lípidos e hidrocarburos, pero también algunos pigmentos como carotenoides (Li y Qin, 2005; Baba *et al.*, 2011; Berberoglu *et al.*, 2009); de igual manera, la *Chlorella sp.*, también es conocida por su alto contenido de carbohidratos y proteínas (González *et al.*, 1997; Valderrama *et al.*, 2002; Hernández *et al.*, 2006; Travieso *et al.*, 2006; Hernández *et al.*, 2009; Kim *et al.*, 2010; Li *et al.*, 2011; Lim *et al.*, 2010;). De esta manera, el diseño de biorefinerías no solo aprovecha los recursos disponibles, pero también minimiza la cantidad de residuos enviados al ambiente. Sin embargo, uno de los retos más importantes para estos procesos es el control efectivo sobre las variables del proceso. Las cinéticas bioquímicas son muy sensibles, razón por la cual se ven muy afectadas por variaciones en sus parámetros.

El proceso de producción conjunta de biocombustibles a partir del aprovechamiento integral de microalgas consta de las etapas principales descritas a continuación:

1.2.1.1. Sistemas de cultivo

Debido a que la producción a gran escala de microalgas brinda beneficios técnicos y económicos, muchas compañías han desarrollado sus propios sistemas de cultivo con características similares. La producción de biomasa de microalgas a gran escala se realiza con cultivos continuos durante la luz del día alcanzando

condiciones de estado estable de alimentación y removiendo caldo de cultivo (Chisti, 2007; Molina Grima *et al.*, 1999).

Se han estudiado y aplicado ampliamente dos métodos para la producción a gran escala de microalgas: estanques (Terry y Raymond, 1985; Molina Grima, *et al.*, 1999) y fotobiorreactores tubulares (Molina Grima *et al.*, 1999; Sánchez *et al.*, 1999).

1.2.1.2. Tecnologías de cultivo

El cultivo de microalgas, además de los nutrientes, la luz y el CO₂, requiere de una gran cantidad de agua. De acuerdo con Brennan y Owende (2010), existen varias maneras de cosechar la microalga: floculación, agregación por ultrasonido, flotación, gravitación y filtración de biomasa. La selección del tipo de técnica depende de las características físicas del cultivo. La extracción final de la microalga concentrada generalmente requiere de un procedimiento en dos etapas. Generalmente los caldos de cultivo son relativamente diluidos ya que alcanzan valores cercanos a 0.5 g/L en base seca en algunos sistemas de producción comercial de microalgas. Luego, la técnica de concentración depende de las características de la microalga y de su uso final. De esta forma se utiliza la filtración y la sedimentación por gravedad con ayuda de floculación para microalgas de bajo costo. Y la centrifugación cuando se pueden obtener productos de alto valor agregado a partir de la microalga (Molina *et al.*, 2000).

1.2.1.3. Tecnologías de extracción de aceite

Posterior a la etapa de cultivo, se requiere un secado para remover el exceso de agua. El secado solar es barato pero ineficiente porque requiere largos tiempos y

grandes superficies y puede ocasionar pérdida de biomasa (Prakash *et al.*, 1997). La siguiente etapa, es extraer los lípidos mediante diferentes técnicas. Una de ellas es la extracción con solventes donde se aprovecha la afinidad del solvente con el lípido. Después de este proceso, la separación del solvente se realiza con repetidas evaporaciones y condensaciones. La recuperación del solvente es necesaria para obtener un proceso seguro y factible económicamente.

1.2.1.4. Producción de biodiesel a partir de aceite de microalgas

Diversos estudios han reportado el porcentaje de lípidos presentes en diferentes tipos de microalgas y condiciones de cultivo. En este trabajo se ha considerado que la microalga aporta el 25 % de su masa en aceite tomando como referencia la información reportada por Chisti (2007). El aceite obtenido de la microalga es sometido a un proceso de transesterificación para transformar un mol de triglicéridos (TG) en presencia de 3 moles de alcohol y un catalizador en 3 moles de alquilésteres de ácidos grasos y un mol de glicerol. La selección del alcohol para el proceso depende principalmente de criterios técnicos, económicos y de seguridad.

Para asegurar un buen desempeño del combustible obtenido en motores diesel, el Comité Europeo de Estandarización (EN) y la *American Society for Testing and Materials* (ASTM) han establecidos unos criterios técnicos que deben satisfacerse. En el Anexo B se presentan las propiedades, límites y pruebas usadas para asegurar la calidad del biodiesel.

Debido a los criterios establecidos, la fuente de aceite debe tener ciertas características composicionales para satisfacer ambos estándares. Así, es importante verificar si las especies de microalgas pueden ser una fuente de aceite para la producción de biodiesel; si es así, la reacción de transesterificación puede

llevarse a cabo. Freedman *et al.* (1984) reportaron las variables principales que afectan el rendimiento en la transesterificación de aceites vegetales. Aunque su estudio no incluyó aceite de microalgas (MAO, por sus siglas en inglés), los resultados pueden ser extendidos a este tipo de aceite. Algunas de sus conclusiones incluyen que se alcanza mayor formación de ésteres con aceites con un contenido de ácidos grasos libres (FFA's, por sus siglas en inglés) menor al 0.5 %. El alcohol debe ser anhidro. La relación molar de alcohol y aceite debe ser 6:1 para dar una óptima conversión. En reactores de gran escala, el 1 % de hidróxido de sodio es efectivo como catalizador. Finalmente, puede obtenerse una conversión de ésteres del 96-98 % al transesterificar aceites refinados con metanol, etanol o butanol a 60°C, 75°C y 114°C respectivamente con 0.5 % de metóxido de sodio.

Adicionalmente, la producción de biodiesel mediante transesterificación genera glicerol como co-producto generando una saturación del mercado de este producto (Rahmat *et al.*, 2010). Así, es necesario plantear alternativas de uso para el glicerol como aditivo y como recurso en la industria farmacéutica, entre otras.

1.2.1.5. Producción de bioetanol de bagazo de microalga

Después de la extracción del aceite de microalga, los residuos o bagazo de microalga (MAB, por sus siglas en inglés) generalmente representan el 75 % de la biomasa inicial y su composición en celulosa, hemicelulosa y almidones es de 35.28 %, 10.19 % y 20.52 %, respectivamente, en base seca (Zhou *et al.*, 2011). Debido a esta gran cantidad de MAB, resulta conveniente la transformación de los mismos en otros productos mediante tecnologías de procesamiento industrial de residuos. En este sentido, la industria de obtención de bioetanol de segunda generación a partir de residuos lignocelulósicos puede representar un modelo, y las tecnologías pueden ser adaptadas y aplicadas al MAB.

Sin embargo, deben implementarse algunas variaciones en los pretratamientos tradicionales de materiales lignocelulósicos (proceso organosolv, explosión de vapor, ácido diluido, agua líquida caliente, entre otros) debido a que experimentalmente se ha encontrado que el MAB posee bajos contenidos de lignina siendo en su mayoría celulosa, hemicelulosa, proteínas, entre otros componentes.

1.3. INTEGRACIÓN DE PROCESOS APLICADA A REFINERÍA DE MICROALGAS

La metodología de integración de procesos es una herramienta para el diseño y análisis que enfatiza en las etapas del proceso (El-Halwagi, 2006, 2009). En una biorefinería de microalga, al igual que una refinería de petróleo, se busca transformar una materia prima en productos de alto valor agregado mediante diferentes etapas. De igual manera, en una refinería de microalga, los conceptos de integración de procesos pueden aplicarse para reducir el consumo de agua fresca y otras materias primas, la descarga de residuos, y los requerimientos de servicios industriales. Sin embargo, en este tipo de refinería deben considerarse aquellos efectos que podrían generar una descomposición del material debido a que en la mayoría de los casos la biomasa es sensible a modificaciones sustanciales en su estructura química a causa de efectos térmicos y mecánicos.

1.3.1. Objetivos de diseño para una biorefinería sostenible

De acuerdo con Adams (2006), el concepto de sostenibilidad sugiere la posibilidad de alcanzar un crecimiento económico y una industrialización sin daños ambientales. Así, cuando los aspectos económicos, ambientales y sociales

interactúan apropiadamente, se alcanza un proceso sostenible. Si dicho concepto es aplicado a la biorefinería de microalga; esta deberá ser económicamente rentable, aceptada socialmente, y amigable con el medio ambiente. De acuerdo con estos pilares, se deben alcanzar los siguientes objetivos de diseño:

- Aprovechar integralmente la biomasa de microalga en el proceso.
- Realizar procesos de integración energética para reducir el consumo de recursos energéticos externos beneficiando la economía del proceso.
- Aplicar metodologías de integración másica para reducir los efluentes y disminuir el impacto ambiental del proceso.

Si se alcanzan estos objetivos, se obtendrán los siguientes beneficios:

Económico: Reducción del costo debido al planteamiento de estrategias de reciclo y aprovechamiento energético.

Social: Menor dependencia de fuentes no renovables de energía.

Ambiental: Reducción en los niveles de gases de efecto invernadero debido a que el dióxido de carbono es secuestrado por la microalga durante su crecimiento.

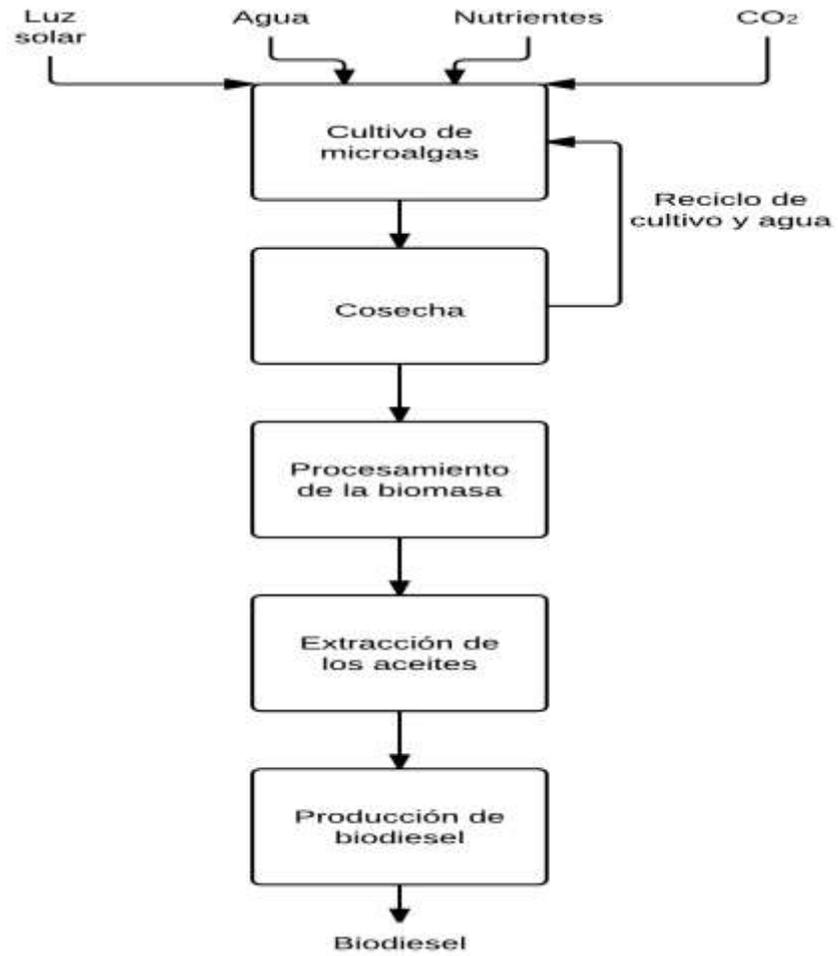
Menor disposición de agua de desecho debido al reciclo material. Menor consumo de energías fósiles en la planta por el aprovechamiento integral de energía.

1.3.2. Alternativas de integración en biorefinerías de microalga.

La Figura 2 muestra una estrategia no integrada para la producción de biodiesel a partir de microalga. Como puede observarse, el único elemento que se integra es el reciclo de agua en el proceso de cultivo. Sin embargo, el potencial de integración del proceso es aún mayor, por lo cual se requiere el planteamiento y análisis de diferentes casos de estudios para su propuesta.

Figura 2 Obtención de biodiesel a partir de microalga sin integración.

Adaptado de Chisti (2008).



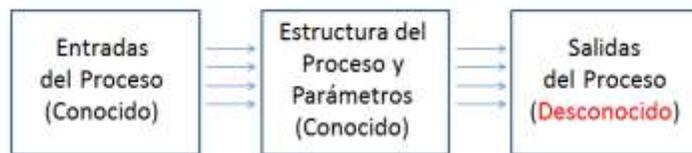
Fuente: El autor

2. MODELAMIENTO Y SIMULACIÓN DE LAS RUTAS EN ASPEN PLUS^{TM‡}

2.1. ANÁLISIS DE PROCESOS

El propósito del Análisis de Procesos (AP) es el de modelar y predecir el desempeño de un proceso, ya sea químico, físico, biológico o la combinación de estos. El AP requiere la descomposición del mismo en sus elementos más sencillos (unidades de proceso) para llevar a cabo el estudio individual del desempeño. A través de técnicas de análisis es posible predecir las características más importantes del proceso como velocidades de flujo, composiciones, temperaturas, presiones, propiedades, dimensiones de equipos, entre otras). Estas técnicas de análisis incluyen modelos matemáticos, correlaciones empíricas y herramientas de simulación de procesos asistida por computadora. Adicionalmente, el AP puede incorporar datos experimentales para predecir y validar el desempeño. Así pues, como se observa en la Figura 3, en la simulación de procesos tanto con la información de entrada (*Inputs*) como con el diagrama de flujo del proceso (*Flowsheet*) es posible predecir las condiciones de salida (*Outputs*).

Figura 3 Esquema general del Análisis de Procesos



Fuente: El autor

‡Apartes tomados de: **Ojeda K, Sánchez E. Kafarov, V.**, "Sustainable ethanol production from lignocellulosic biomass - Application of exergy analysis", **Energy** (2010), doi:10.1016/j.energy.2010.08.017

A través del uso de la simulación asistida por computadora se obtienen muchas ventajas, entre las cuales se destacan:

- Permite al diseñador poner a prueba el desempeño del proceso sintetizado de manera rápida y ofrece retroalimentación para las actividades de la síntesis de procesos.
- Se puede engranar con la síntesis de procesos para desarrollar diseños integrados óptimos.
- Minimiza el trabajo experimental y el de escalamiento.
- Permite la fácil exploración de la flexibilidad y sensibilidad del proceso.
- Modela el proceso de manera cuantitativa y brinda información importante acerca del desempeño del proceso.

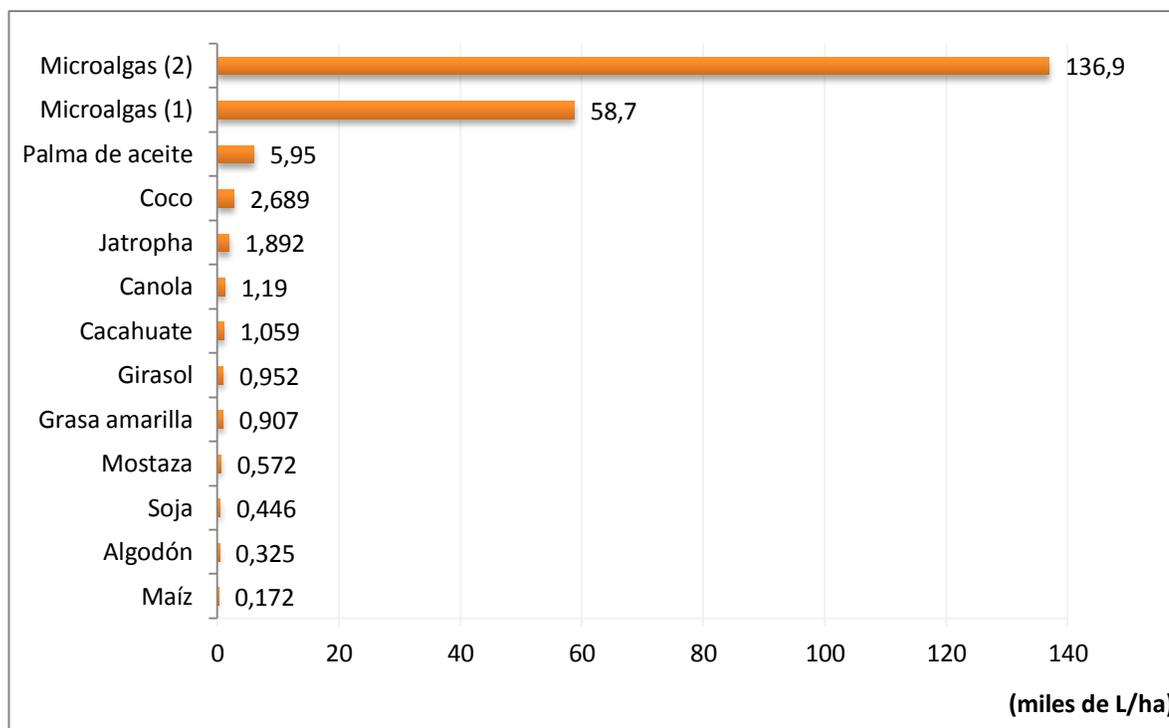
2.2. SELECCIÓN DE LA MICROALGA

La adecuada selección de la microalga para su posterior aprovechamiento integral en la producción de biocombustibles debe satisfacer diversas demandas. Entre ellas se destacan: producción abundante y sostenida, contenido de lípidos aceptable, facilidad de producción, bajos costos de montaje y operación del proceso.

Diversos estudios han reportado productividades elevadas de aceite para diferentes especies de microalgas (Chisti, 2007; Chen *et al.* 2011; Pruvost *et al.*, 2011). Estas productividades son comparadas con las obtenidas a partir de cultivos tradicionales (Karmakar *et al.* 2010; Van Gerpen, 2005) en la siguiente figura.

Figura 4 Productividad de diferentes fuentes de aceites vegetales y animales.

Adaptado de Chisti (2007)



(1): 30 % de contenido de aceite. (2): 70 % de contenido de aceite

Fuente: El autor

Como se puede observar, la productividad de algunas especies de microalgas con 30 % de contenido de aceite puede llegar a ser casi 10 veces más grandes que las del cultivo tradicional de mayor productividad. Esta es una de las características que hace de las microalgas una fuente de interés mundial para la producción a gran escala de biocombustibles.

En la literatura científica se ha reportado información muy variada y extensa acerca de los perfiles composicionales de las microalgas y de sus potenciales de producción a gran escala. En este sentido, se encontraron reportes que afirman que la especie *Chlorella* alcanza una producción de lípidos en el rango de 28-32 % en base seca (Chisti, 2007), hasta del 46 % bajo condiciones de estrés (Hu *et al.*, 2008) y de 55 % si es cultivada heterotróficamente (Miao y Wu, 2006).

Adicionalmente la relación entre las condiciones de cultivo y el contenido de ácidos grasos ha sido objeto de numerosos estudios. Petkov y García (2007) recopilaron la información publicada hasta la fecha de la composición de la *Chlorella vulgaris* (*C. vulgaris*) reportada por diversos autores y bajo una diversa variedad de condiciones de crecimiento: al aire libre, en laboratorio, en ausencia de Nitrógeno, entre otras. En la literatura, se reportan los mismos componentes para el aceite de la microalga *Chlorella*: 14:0, 16:0, 16:1, 16:2, 16:3, 18:0 18:1, 18:2, 18:3^{9, 12, 15} (Nichols, 1965; Vereshchagin y Klyachko-Gurvich, 1965; Reitz *et al.*, 1967; Pohl y Wagner, 1968; Schneider *et al.*, 1970; Pohl *et al.*, 1971; Glasl y Pohl, 1974; Piorreck *et al.*, 1984; Vladimirova *et al.*, 2000) aunque con variaciones en las composiciones.

En la siguiente tabla se puede observar el perfil composicional de ácidos grasos de la microalga *C. vulgaris* y el de tres cultivos tradicionales en la obtención de aceites como lo son la palma africana, soya y girasol.

Tabla 1 Composición de los aceites de palma, soya, girasol y *C. vulgaris*.

Fuente	Composición de ácidos grasos (% masa)									Referencias
	14:0	16:0	16:1	16:2	16:3	18:0	18:1	18:2	18:3	
<i>C.vulgaris</i>	0.5	12	8	8	12	0.5	12	20	27	Petkov y García (2007)
Palma Africana	1	41	0	0	0	3	45	9	1	Zaizi <i>et al.</i> (1996)
Soya	0	12	0	0	0	3	23	55	6	Bagby <i>et al.</i> (1987)
Girasol	0	6	0	0	0	3	17	74	0	Bagby <i>et al.</i> (1987)

Fuente: El autor

Con el objetivo de obtener un diseño de proceso basado en un modelo más detallado para la microalga, se asumió un perfil composicional basado en las

condiciones externas de cultivo (*Outdoor*) reportadas por Petkov y García (2007). En el caso del MAB, la composición de la fracción sólida de la microalga *Chlorella* (considerando un contenido típico de aceite del 25 % y de residuos del 75 %) ha sido reportada como 35.28 % de celulosa, 10.19 % de hemicelulosa y 20.52 % de almidón, y los azúcares totales registran un 73.58 % (del cual 62.0 % es glucosa, 11.6 % para xilosa y arabinosa) (Zhou *et al.*, 2011).

2.3. ESPECIFICACIONES DE LOS COMPONENTES

Las simulaciones de los procesos de producción de biocombustibles se desarrollaron en el *software* Aspen Plus™, el cual es uno de los más usados actualmente en la industria de procesos químicos. Los procesos fueron simulados en estado estacionario y fueron divididos por jerarquías (etapas del proceso) de acuerdo a la ruta tecnológica seleccionada.

En trabajos anteriores se han publicado simulaciones de producción de biodiesel a partir de diversas fuentes como aceites vegetales de desecho entre los cuales se destaca el trabajo de Zhang *et al.* (2003 a y b) en el cual se asumió que el aceite de canola virgen y de desecho estarían bien representados con la molécula de trioleína $C_{57}H_{104}O_6$.

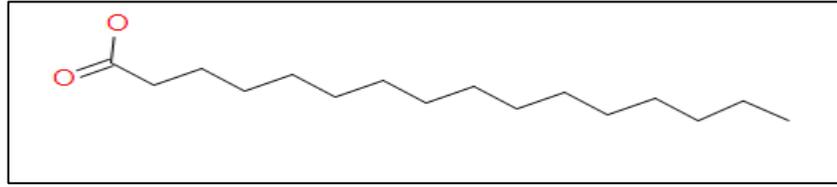
Debido a que el *software* de simulación Aspen Plus™ posee una base de datos de propiedades termodinámicas limitada de ácidos grasos (y sus correspondientes TG y alquilésteres) que generalmente están presentes en aceites vegetales, grasas y aceites de algas (Myint y El-Halwagi, 2009), se decidió incluir nuevas sustancias como ácidos grasos (y sus correspondientes TG y alquilésteres) presentes en las microalgas con el fin de aumentar el detalle en el modelamiento de la materia prima.

Como se mencionó anteriormente, basado en la información reportada en Petkov y García (2007) respecto a la composición de la microalga *C. vulgaris* se utilizó el *software* de uso libre Symyx DrawTM para la creación de todos los componentes que no estaban en la base de datos de Aspen PlusTM. La mayor cantidad de propiedades físicas, químicas y termodinámicas tales como estructura UNIFAC, punto de ebullición normal, densidad y propiedades críticas fueron introducidas y aquellas desconocidas fueron estimadas por Aspen PlusTM. De esta manera se logró simular un MAO con nueve TG's diferentes, nueve FFA's y biodiesel proveniente tanto de la transesterificación de los aceites con metanol (FAME, por sus siglas en inglés) como con etanol (FAEE, por sus siglas en inglés) lo cual mejora los perfiles composicionales que han sido reportados en la literatura científica en anteriores diseños teóricos en los cuales se ha usado, en el mejor de los casos, hasta cuatro TG's para representar un aceite en la producción de biodiesel (García *et al.*, 2010).

Como los TG's están constituidos por tres FFA's unidos a una estructura de glicerol, para este trabajo se asumió que las tres cadenas carbonadas eran provenientes del mismo ácido graso. Esta consideración se realizó con el fin de disminuir considerablemente la cantidad de combinaciones que podrían aparecer en el momento de la creación de una molécula de TG a partir de tres cadenas de FFA's.

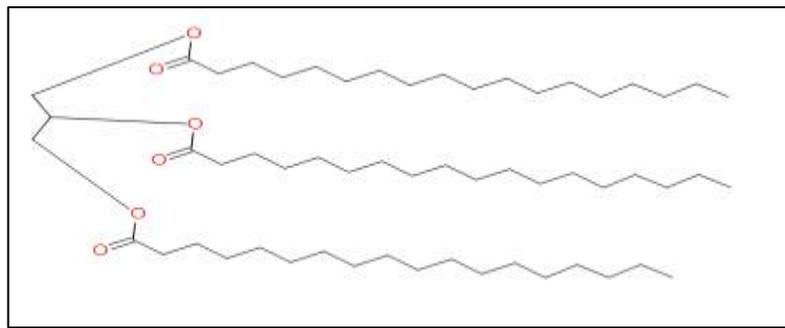
La creación de las moléculas saturadas de FFA's, TG's, FAME y FAEE se hizo de manera directa como se puede observar en las siguientes figuras en las cuales se presentan enlaces simples entre átomos de carbono adyacentes. Algunos esquemas representativos generados con el *software* Symyx DrawTM son presentados en las Figuras 5-10. Las demás moléculas son mostradas en el Anexo C.

Figura 5. Molécula de FFA C16:0 creada en Symyx Draw™



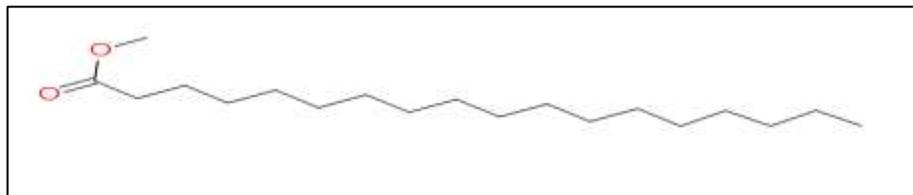
Fuente: El autor

Figura 6 Molécula de TG 18:0 creada en Symyx Draw™



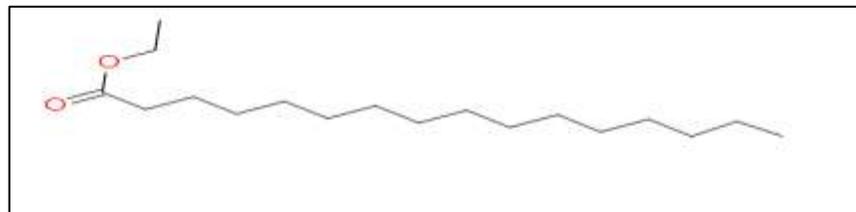
Fuente: El autor

Figura 7 Molécula de FAME 18:0 creada en Symyx Draw™



Fuente: El autor

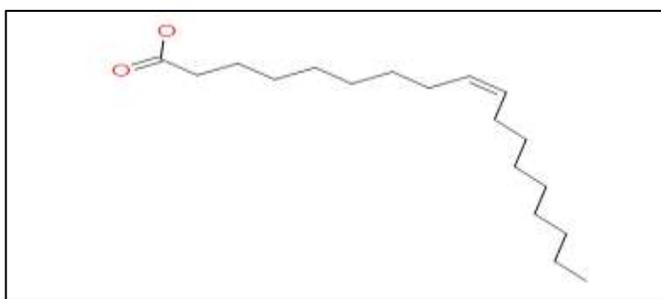
Figura 8 . Molécula de FAEE 16:0 creada en Symyx Draw™



Fuente: El autor

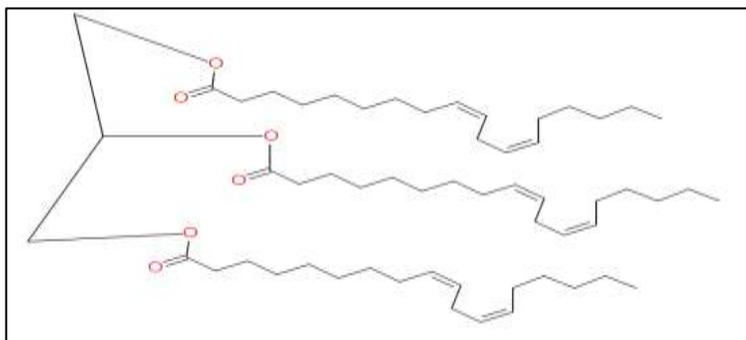
En el caso especial de las moléculas con insaturaciones se tuvo en cuenta el lugar exacto donde ésta ocurría y el tipo de configuración que presentaba (*cis* o *trans*). En las siguientes figuras se puede observar moléculas con mono y poli-insaturaciones tipo *cis*. Al ser todas las moléculas simuladas tipo *cis* se obtienen configuraciones espaciales que brindan menor flexibilidad debido a su carácter no lineal.

Figura 9 Molécula del FFA C18:1 tipo *cis*- Δ^9 creada en Symyx Draw™



Fuente: El autor

Figura 10 Molécula del triglicérido C18:2 tipo *cis, cis* - Δ^9, Δ^{12} creada en Symyx Draw™



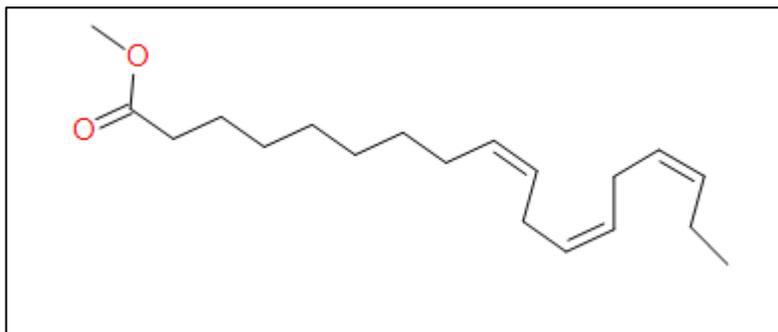
Fuente: El autor

De igual forma se crearon las moléculas que representan los alquilésteres. En el caso de utilizar metanol en la reacción de transesterificación se obtienen los metilésteres, para los cuales se modelaron nueve componentes (FAME 14:0,

FAME 16:0, FAME 16:1, FAME 16:2, FAME 16:3, FAME 18:0, FAME 18:1, FAME 18:2, FAME 18:3). Algunos esquemas representativos generados con el *software* Symyx Draw™ son presentados en la Figura 11. Las demás moléculas son mostradas en el Anexo C.

En la siguiente figura se puede observar el caso del metiléster de ácido graso C18:3 cis, cis, cis - $\Delta^9, \Delta^{12}, \Delta^{15}$.

Figura 11 Molécula del metiléster de ácido graso C18:3 tipo cis, cis, cis - $\Delta^9, \Delta^{12}, \Delta^{15}$ creada en Symyx Draw™

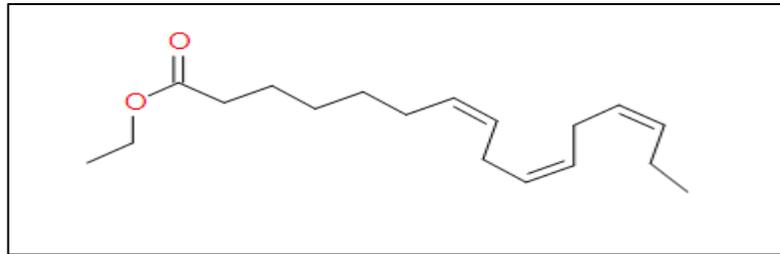


Fuente: El autor

Y, finalmente, para los etilésteres obtenidos de la reacción de transesterificación entre los TG's y etanol, se modelaron al igual que los casos anteriores. Se consideraron nueve componentes (FAEE 14:0, FAEE 16:0, FAEE 16:1, FAEE 16:2, FAEE 16:3, FAEE 18:0, FAEE 18:1, FAEE 18:2, FAEE 18:3). Algunos esquemas representativos generados con el *software* Symyx Draw™ son presentados en la Figura 12. Las demás moléculas son mostradas en el Anexo C.

En la siguiente figura se puede observar el caso del etiléster de ácido graso C16:3 cis, cis, cis - $\Delta^9, \Delta^{12}, \Delta^{15}$.

Figura 12 Molécula del etiléster de ácido graso C16:3 tipo cis, cis, cis - Δ^9 , Δ^{12} , Δ^{15}
creada en Symyx Draw™



Fuente: El autor

Con base en la masa molecular, el punto de ebullición normal, la estructura química y otras propiedades físicas conocidas se exportaron las moléculas al *software* Aspen Plus™ en donde las propiedades desconocidas fueron estimadas usando el *Thermo Data Engine* (TDE).

2.3.1. Selección del modelo termodinámico

El biodiesel puede ser obtenido usando un alcohol de baja masa molecular como el metanol o etanol mediante el proceso de transesterificación en presencia de un catalizador ácido o básico. Los productos de la reacción y los componentes en exceso a las cantidades estequiométricas deben ser separados y purificados en diversas etapas para la obtención del biocombustible. El análisis de estas etapas de purificación requiere una adecuada descripción de los equilibrios entre las fases. Es por esto que para predecir el comportamiento de las sustancias presentes en el proceso se hace necesario el uso de modelos termodinámicos adecuados.

Luego de la reacción de transesterificación tanto la fase ligera (rica en alquilésteres de ácidos grasos) como la fase pesada (rica en glicerol) cuentan con la presencia de compuestos polares, como el alcohol en exceso, que pueden crear

fuertes asociaciones entre los componentes incrementando la complejidad en la separación de estos sistemas lo cual dificulta el uso de modelos termodinámicos convencionales (Oliveira *et al.*, 2011).

En los últimos años se han desarrollado diferentes trabajos relacionados con el estudio del equilibrio líquido-líquido (ELL) aplicados a procesos de obtención de biodiesel. Algunos autores han analizado este sistema usando el modelo de coeficientes de actividad de Wilson (Felice *et al.*, 2008). También se han realizado trabajos que incluyen el análisis de sistemas ternarios donde se incluye el agua (Kuramochi *et al.*, 2009).

Con el objetivo de modelar estos sistemas, Kontogeorgis *et al.* (2006) propusieron el uso de un modelo combinado de Soave-Redlich-Kwong (SRK) para describir las interacciones físicas con la teoría de Wertheim, la cual se aplica a diferentes compuestos con puentes de hidrógeno. Este modelo es conocido como ecuaciones de estado CPA-EoS (*Cubic-Plus-Association Equation of State*). En la mayor parte de estudios, considerando esteres de ácidos grasos específicos, el CPA-EoS ha mostrado ser un modelo apropiado para ser aplicado en el proceso de purificación de biodiesel (Pratas *et al.*, 2011; Follegatti-Romero *et al.*, 2012; Oliveira *et al.*, 2009 y 2010). La asociación de términos en los modelos CPA-EoS ha permitido la correcta descripción de la solubilidad en agua en esteres de ácidos grasos y biodiesel en la representación del equilibrio líquido-vapor (ELV) de los sistemas Alcohol + Ésteres de ácidos grasos y el ELL de sistemas multicomponente conteniendo esteres de ácidos grasos, alcoholes, glicerol y agua debido a que toma en cuenta el fenómeno de disolución de estos sistemas.

Cabe mencionar también que el uso de modelos como el NRTL (*Non-random two liquids*) y UNIQUAC (*Universal Quasi Chemical*) para el análisis de ELL de mezclas ternarias de Biodiesel + Agua + Metanol también ha sido estudiado observándose que ambos modelos pueden describir el comportamiento de dichos

sistemas usando biodiesel de palma con una buena predicción respecto a los datos experimentales (Yan *et al.*, 2012).

De igual forma, el conocimiento sobre las condiciones de equilibrio ELV de estos sistemas es esencial en el análisis y diseño de procesos de separación. Sin embargo, no existe suficiente información experimental disponible que permita predecir adecuadamente la condiciones de ELV a presiones atmosféricas para sistemas binarios con metanol/etanol y esterres de ácidos grasos como los considerados en este trabajo.

Algunos autores han correlacionado datos de ELV para mezclas binarias de esterres de ácidos grasos con etanol o metanol mediante las ecuaciones de Margules, Van Laar, UNIQUAC, NRTL y las ecuaciones de Wilson (Resa *et al.*, 2002; Tu *et al.*, 1997; Oliveira *et al.*, 2010). En otras aproximaciones, se reporta el uso del método UNIFAC (*Universal Activity Coefficient Method*) para la descripción del ELV a presión constante (Soto *et al.*, 1998). A pesar de todos estos trabajos usando modelos de coeficiente de actividad se ha encontrado que la descripción de los equilibrios de fases es más adecuada a través del uso de ecuaciones de estado debido al balance existente entre la precisión, capacidad de predicción y la simplicidad (Oliveira *et al.*, 2010).

Los modelos NRTL y UNIQUAC son los más usados para la simulación de procesos de producción de biodiesel. El uso de estos modelos termodinámicos/actividad es requerida debido a la presencia de componentes polares como el alcohol y el glicerol con el objetivo de describir el comportamiento termodinámico no-ideal de las diferentes fases involucradas en el proceso. La creación de nuevos componentes en Aspen PlusTM para el modelamiento del MAO y del biodiesel obtenido a partir de este requiere la estimación de los coeficientes binarios de interacción que no están definidos en el *software*. Sin embargo, a

través del método de contribución de grupos UNIFAC para ELL y EVL incorporado en Aspen PlusTM es posible estimar los parámetros faltantes.

García *et al.*, (2010), compararon el uso de los modelos NRTL y UNIQUAC en simulaciones de producción de biodiesel. Adicionalmente, en las etapas donde era necesario el cálculo de ELV, usaron modelos NRTL-SRK y UNIQUAC-SRK (UNIFAC-ELV para coeficientes faltantes). Dichos modelos simulados fueron comparados con datos experimentales de diferentes fuentes para verificar la predicción. De esta forma determinaron que el modelo NRTL arroja predicciones más certeras que las obtenidas con el modelo UNIQUAC. El modelo SRK también ha sido utilizado en simulaciones de procesos de producción de biodiesel a partir de aceites vegetales (Myint y El-Halwagi, 2009) e incluso de biodiesel a partir de algas (Pokoo-Aikins, 2010).

Teniendo en cuenta la poca información sobre la aplicación de modelos termodinámicos para la predicción de ELL en sistemas de biodiesel a partir de MAO, se evaluaron diferentes ecuaciones de estado para la predicción del equilibrio en la etapa de decantación. La descripción del ELL fue realizada a través del método UNIFAC, UNIF-LL (UNIFAC para sistemas líquido – líquido con la ecuación de estado de Redlich-Kwong y la ley de Henry), PR-MHV2 (Ecuación de estado de Peng-Robinson con la regla de mezcla de Huron – Vidal modificada), RK-Soave (Ecuación de estado de Redlich-Kwong-Soave) y RKS-MHV2 (Ecuación de estado de Redlich-Kwong-Soave con la regla de mezcla de Huron – Vidal modificada).

Con el fin de comparar diferentes modelos termodinámicos en la predicción de la separación de las fases ligera y pesada en la decantación se presenta en las Tablas 2 y 3 la comparación de la corrientes simuladas para el sistema Biodiesel + Alcohol (metanol/etanol)+Glicerol.

Tabla 2. Predicción de modelos termodinámicos para el proceso de decantación - Sistema Biodiesel (FAME) + Metanol +Glicerol

Modelos		UNIFAC		UNIF-LL		PR-MHV2		RK-SOAVE		RKS-MHV2	
Corriente* (kmol/hr)	Alimento	Fase pesada	Fase ligera								
FAME140	4.065	0.007	4.058	0.001	4.064	0.019	4.045	0.000	4.065	0.001	4.063
FAME160	10.114	0.008	10.106	0.001	10.112	0.033	10.081	0.000	10.114	0.002	10.112
FAME161	0.815	0.001	0.815	0.000	0.815	0.002	0.813	0.000	0.815	0.000	0.815
FAME162	4.107	0.003	4.104	0.000	4.107	0.012	4.095	0.000	4.107	0.001	4.106
FAME163	3.725	0.003	3.722	0.000	3.724	0.010	3.715	0.000	3.725	0.001	3.724
FAME180	0.366	0.000	0.366	0.000	0.366	0.001	0.366	0.000	0.366	0.000	0.366
FAME181	1.844	0.001	1.844	0.000	1.844	0.004	1.840	0.000	1.844	0.000	1.844
FAME182	7.428	0.003	7.425	0.000	7.428	0.015	7.413	0.000	7.428	0.001	7.427
FAME183	7.105	0.003	7.103	0.000	7.105	0.013	7.092	0.000	7.105	0.001	7.105
METANOL	33.772	24.675	9.097	28.054	5.718	11.683	22.089	26.202	7.570	14.989	18.784
GLICEROL	13.189	13.173	0.016	13.174	0.015	12.709	0.480	13.155	0.034	13.088	0.102

Fuente: El autor

En la Tabla 2 se presenta el comportamiento de los componentes principales en las corrientes de salida del decantador. El método UNIFAC ha sido ampliamente usado en la predicción de ELL en sistemas simplificados de FAME + Metanol + Glicerol, observándose buenos resultados predictivos respecto a datos experimentales (Oliveira, 2010). Debido a sus diferentes afinidades químicas el catalizador y el exceso de alcohol se concentrarán en la fase pesada (glicerol) mientras que la mayoría de TG's se concentrará en la fase liviana (biodiesel). Debido a la dificultad asociada a la inexistencia de datos experimentales para el sistema usando biodiesel de microalgas, se analizó la tendencia de los diferentes modelos respecto al método UNIFAC. Se observa que los datos predichos por UNIFAC, UNIF-LL y RK-Soave reflejan una mayor asociación del metanol con el glicerol presente en la fase pesada, alcanzando una separación del metanol presente en la corriente inicial de 73 %, 83 % y 77.6 %, respectivamente. En ese aspecto, los modelos PR-MHV2 y RKS-MHV2 brindaron predicciones poco favorables.

En el caso de producción de biodiesel (FAEE's) a partir de etanol tenemos los resultados mostrados en la Tabla 3.

Tabla 3 Predicción de modelos termodinámicos para el proceso de decantación - Sistema FAEE + Etanol +Glicerol

Modelos		UNIFAC		UNIF-LL		PR-MHV2		RK-SOAVE		RKS-MHV2	
Corriente* (kmol/hr)	Alimento	Fase pesada	Fase ligera								
FAEE140	0.183	0.001	0.182	0.000	0.182	0.002	0.180	0.000	0.183	0.000	0.182
FAEE160	3.923	0.008	3.915	0.003	3.920	0.041	3.882	0.000	3.923	0.006	3.917
FAEE161	2.635	0.004	2.631	0.002	2.633	0.014	2.621	0.000	2.635	0.002	2.633
FAEE162	2.655	0.003	2.652	0.001	2.654	0.013	2.642	0.000	2.655	0.002	2.653
FAEE163	4.013	0.004	4.009	0.002	4.012	0.014	3.999	0.000	4.013	0.003	4.011
FAEE180	0.148	0.000	0.148	0.000	0.148	0.001	0.147	0.000	0.148	0.000	0.148
FAEE181	3.575	0.001	3.575	0.000	3.575	0.003	3.572	0.000	3.575	0.000	3.575
FAEE182	6.000	0.001	5.999	0.000	5.999	0.007	5.992	0.000	6.000	0.001	5.999
FAEE183	8.156	0.001	8.155	0.000	8.156	0.005	8.150	0.001	8.155	0.001	8.155
ETANOL	16.362	7.358	9.004	8.039	8.323	3.127	13.235	7.926	8.436	3.501	12.861
GLICEROL	10.789	10.678	0.111	10.724	0.065	9.577	1.212	10.662	0.127	10.392	0.397

Fuente: El autor

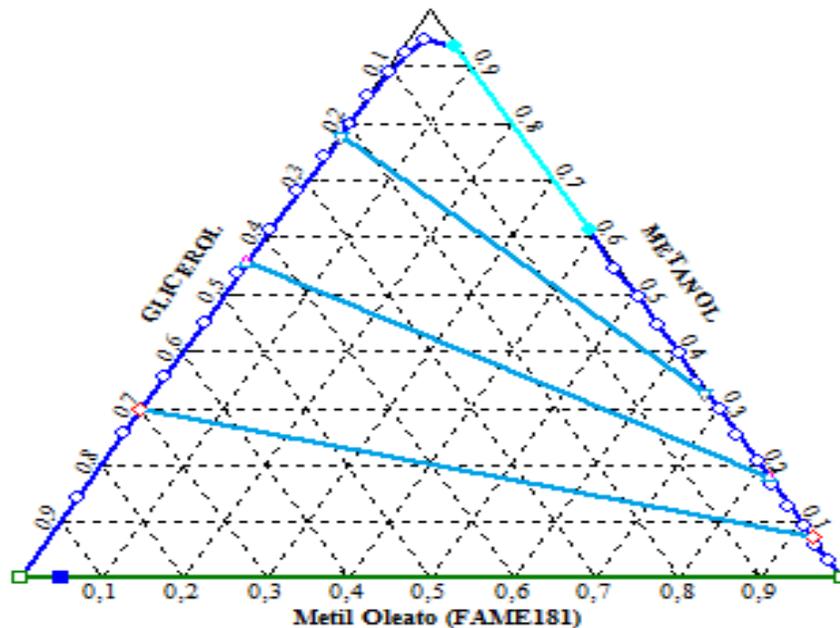
En la Tabla 3 se pueden observar las corrientes de salida del decantador para el proceso usando etanol. El uso de etanol dificulta el proceso de separación debido a la afinidad del etanol con los etilésteres de ácidos grasos. Esta afinidad es ocasionada por la menor polaridad de la molécula de etanol debido a su mayor tamaño. De esta forma, en el proceso de obtención de biodiesel con etanol se espera una mayor dispersión de este alcohol entre las fases ligera y pesada a diferencia del metanol el cual se encuentra casi en su totalidad en la fase de mayor polaridad (fase pesada).

Los métodos UNIFAC, UNIF-LL y el modelo RK-Soave muestran una distribución del etanol cercana para ambas corrientes a la salida del decantador. Los modelos PR-MHV2 y RKS-MHV2 mostraron una tendencia más fuerte sobre la separación

del etanol en la fase ligera subestimando la solubilidad del alcohol en esta fase. Adicionalmente, la presencia de etanol en el sistema ternario Biodiesel + Etanol + Glicerol aumenta la solubilidad del biodiesel en la fase pesada comparada con la obtenida cuando el metanol es el alcohol (Franc *et al.* 2009). Esta mayor solubilidad implica un aumento en el flujo de etilésteres en la corriente de glicerol lo cual acarrea, naturalmente, una disminución en la cantidad de biodiesel obtenido en la corriente de la fase ligera.

La poca información reportada en la literatura científica sobre el análisis termodinámico de sistemas utilizando biodiesel de microalga dificulta la selección del modelo. Sin embargo, la respuesta de los modelos UNIFAC y SRK obtenidas en el simulador fueron comparados para un sistema simplificado de Metil-oleato + Metanol + Glicerol reportado en la literatura (Oliveira, 2010) como se muestra en las figuras 13 y 14.

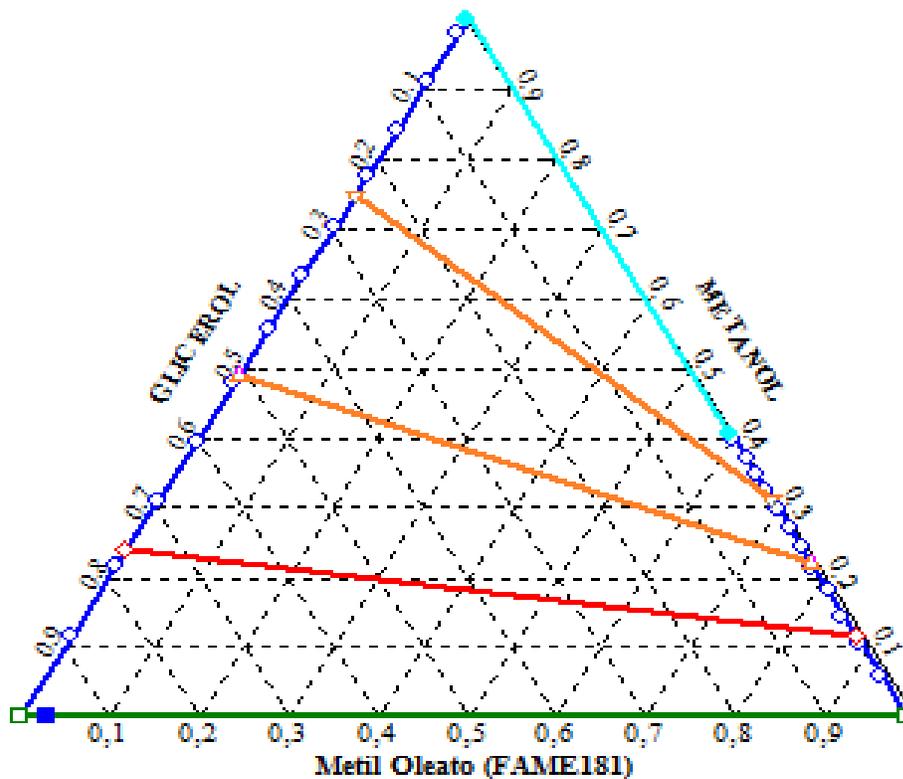
Figura 13 ELL para el sistema Metil-oleato + Metanol + Glicerol a 333 K. Predicción ofrecida por UNIFAC en Aspen Plus™



Fuente: El autor

En el diagrama triangular de la Figura 13 se destacan las pendientes negativas de las líneas de reparto. Estas líneas decrecientes indican que el método UNIFAC predice que el metanol es más afín con el glicerol que con el Metil-oleato ya que su concentración es más elevada en la mezcla con glicerol que en la mezcla con el Metil-oleato.

Figura 14 ELL para el sistema Metil-oleato + Metanol + Glicerol a 333 K. Predicción del modelo SRK simulado en Aspen Plus™

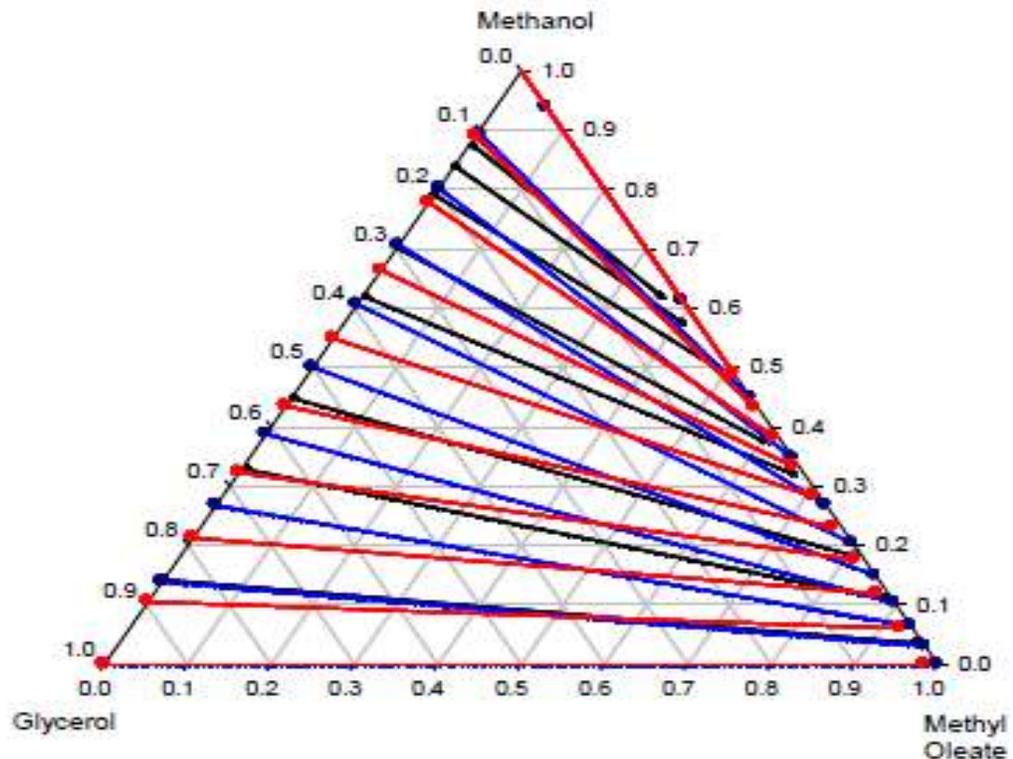


Fuente: El autor

Similar al caso anterior, el modelo SRK también predice mayor afinidad del metanol con el glicerol que con el Metil-oleato.

Para establecer una comparación entre las predicciones del método UNIFAC y el modelo SRK con datos experimentales se ha tomado como base la información reportada por Oliveira (2010) para realizar la siguiente figura.

Figura 15 ELL para el sistema Metil-oleato + Metanol + Glicerol a 333 K. Predicciones de los modelos UNIFAC y SRK simulado en Aspen Plus™ y datos experimentales.



Fuente: Oliveira (2010) (Datos experimentales: puntos y líneas negras; resultados del método UNIFAC: líneas azules; resultados del modelo SRK: líneas rojas)

En la figura 15 se comprueba la similitud entre las predicciones del método UNIFAC y el modelo SRK con los datos experimentales.

De acuerdo a Oliveira (2010), en el modelamiento del sistema Metil – oleato + Metanol + Glicerol a través de EoS, ecuaciones de estado combinados con funciones de energía libre de Gibbs en exceso ($EoS - g^E$) y modelos de energía libre de Gibbs en exceso (g^E), se encontró que el método UNIFAC describe muy bien este equilibrio con una desviación global promedio menor que el 1 %. Se encontró además que la ecuación de estado SRK es capaz de predecir

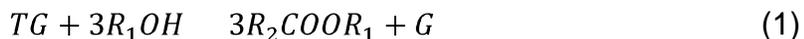
adecuadamente los datos experimentales para este tipo de sistemas como se muestra en las figuras 14 y 15.

Adicionalmente, en sistemas binarios de glicerol y diferentes alcoholes se encontró que la ecuación de estado SRK ofrece el mejor ajuste de los datos experimentales de la temperatura de burbuja, en especial para los sistemas Metanol + Glicerol y Etanol + Glicerol, comparado con UNIFAC, PSRK (Peng–Soave–Redlich–Kwong), PR-MHV2, RKS-MHV2. A pesar de que es sabido que las ecuaciones de estado con reglas de mezclado tradicionales no son recomendables en sistemas con fuertes características polares se encontró que en el caso particular del sistema Metanol + Glicerol su comportamiento casi ideal hace que las predicciones de la ecuación de estado SRK sean correctas (Oliveira *et al.*, 2010).

Teniendo en cuenta lo anterior, en este trabajo se utilizó en las etapas de separación por decantación de biodiesel y glicerol el modelo SRK como *Property method* y para el resto de etapas se usó el modelo NRTL para la predicción de equilibrios de fase. Información adicional sobre el cálculo de propiedades termodinámicas mediante Aspen Plus™ es presentada en el Anexo D.

2.3.2. Transesterificación

La producción de alquilésteres se lleva a cabo a través de la reacción de transesterificación de TG con un alcohol de baja masa molecular (ver ecuación 1)



El mecanismo de reacción bajo el cual se producen los ésteres (Freedman *et al.*, 1984) (Mittelbach y Trathnigg, 1990) (Noureddini y Zhu, 1997) consta de tres

reacciones reversibles en serie, partiendo de TG's y alcohol (R_1OH), formando como productos intermedios diglicéridos (DG) y monoglicéridos (MG), y como producto final ésteres (R_2COOR_1) y glicerol (G).

Este mecanismo es representado en las siguientes reacciones:



El biodiesel está conformado por las moléculas lineales del alquiléster de ácido graso resultante de la reacción entre los TG's y el alcohol. Estas moléculas tienen menor viscosidad, menor masa molecular, menor intervalo de ebullición y menor punto de inflamación que el triglicérido original.

De acuerdo a la estequiometria de la reacción tres moles de biodiesel se obtienen a partir de un mol de TG. Estas relaciones molares permiten establecer las cantidades en masa de los diferentes componentes.

En el caso de la microalga *C. vulgaris* tenemos el perfil de ácidos grasos tomado de la literatura (Petkov y García, 2007) y es utilizado para estimar las masas molares de las moléculas participantes en la reacción de transesterificación.

Así pues, en la Tabla 4 se puede apreciar la masa molar de cada uno de los componentes:

Tabla 4 Masa molar de reactivos y productos en la reacción de transesterificación

Componente	Masa molar (g/mol)
Aceite de microalga	828.51
Metanol/Etanol	32.04/46.07
Biodiesel	277.51
Glicerol	92.10

Fuente: El autor

Considerando como base de cálculo el procesamiento de 280,000 kg/día de aceite de microalga se requiere un área de aproximadamente 8,300 ha considerando una profundidad de cultivo de 30 cm (Chisti, 2007), ya que a mayores profundidades se dificulta la entrada de la luz solar, y una productividad baja de lípidos cerca a los 11.2 mg/L/día de la microalga *C. vulgaris* (Mata *et al.*, 2010). En la Tabla 5 se puede observar el área necesaria para la obtención de los mismos 280,000 kg/día de aceite con alta productividad de lípidos de la microalga en mención (40.0 mg/L/día) y a través de palma africana basado en una productividad de 3,680 kg de aceite/ha/año reportada por Barison (2007).

Tabla 5 Área de cultivo necesaria para la obtención de 280,000 $\frac{kg}{día}$ de aceite a partir de diferentes fuentes

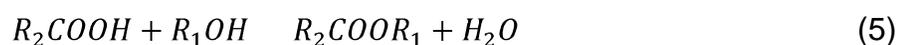
Materia prima	Área (ha)
<i>C. vulgaris</i> (baja productividad)	8,293
<i>C. vulgaris</i> (alta productividad)	2,322
Aceite de palma africana	27,772

Fuente: El autor

El área de cultivo requerida para la producción del aceite de microalga es significativamente más pequeña que el área requerida con cultivos de palma africana incluso en el caso de baja productividad.

2.3.3. Esterificación

La presencia de FFA's en niveles superiores al 2 % (en masa respecto al aceite) acarrea dificultades técnicas ya que pueden reaccionar con el catalizador básico y formar jabones que dificultan las posteriores etapas de separación. Sin embargo, cuando los FFA's se presentan en estas proporciones se puede realizar una esterificación con alcohol en presencia de un catalizador ácido para formar el respectivo alquíster y agua (ver ecuación 5)



Aunque la relación molar alcohol/FFA apreciada en la estequiometría de la reacción es 1:1 se ha reportado en la literatura trabajos experimentales donde relaciones molares metanol/FFA de 60:1 permiten disminuir la acidez del aceite por debajo de 0.5 mg de KOH/g de aceite (Berríos *et al.*, 2007). Esta relación alcohol/FFA junto con una temperatura de 60°C y 5 % de concentración de ácido sulfúrico (en masa respecto a los FFA's) fue utilizada en esta tesis para llevar a cabo la etapa de pretratamiento de aceite de microalgas en los Casos 2 y 3.

Como se puede observar en la ecuación (5) en la reacción de esterificación de los FFA's hay formación de un mol de agua. El agua formada durante la reacción debe ser removida por centrifugación o mediante decantación antes de enviar la corriente rica en triglicéridos a la etapa de transesterificación ya que su presencia ocasiona dificultades técnicas debido a la formación de emulsiones (Di Serio *et al.*, 2007).

2.3.4. Cinética de la reacción

La reacción de transesterificación de TG's sucede en tres etapas en las cuales se obtienen diglicéridos, monoglicéridos y, finalmente, glicerol (Freedman *et al.*, 1986;

Schwab *et al.*, 1987). La reacción normalmente es llevada a cabo en presencia de catalizadores básicos (Gryglewicz, 1999; Zhang *et al.*, 2003), ácidos (Furuta *et al.*, 2004), enzimas (Shieh *et al.*, 2003; Hama *et al.*, 2004; Oda *et al.*, 2004; Du *et al.*, 2004; Nouredini *et al.*, 2005) o sin catalizadores en presencia de alcohol en condiciones supercríticas (Saka y Kusdiana, 2001; Tan *et al.*, 2010).

Cuando el contenido de FFA's en el aceite está por debajo del 2 % (en masa) se puede trabajar con catalizadores básicos entre los cuales destacan el hidróxido de sodio (NaOH) y el hidróxido de potasio (KOH) (Marchetti *et al.*, 2007). Sin embargo, cuando el contenido de FFA's está por encima del 2 % se recomienda trabajar con catalizadores ácidos como los ácidos sulfúrico o fosfórico para evitar las indeseables reacciones de saponificación entre el catalizador y los FFA's.

A pesar de que a través el uso de enzimas se tienen diversas ventajas tales como mayor facilidad en la separación de los productos y una mayor especificidad de la reacción, aún presenta desafíos como el alto costo de las enzimas lo que conlleva a que esta tecnología sea aún inviable (Marchetti *et al.*, 2007).

Por último, se puede llevar a cabo la reacción en condiciones supercríticas con temperaturas y presiones elevadas obteniéndose un producto más fácil de purificar por la ausencia de residuos de catalizador. Sin embargo a través de la tecnología de transesterificación con metanol supercrítico se obtienen reacciones más rápidas pero con un mayor consumo de energía y de materias primas (Tan y Lee, 2011).

Diversos estudios han reportado los factores que afectan las reacciones de transesterificación de aceites de origen vegetal: la relación alcohol/aceite, tipo de catalizador (ácido o básico), temperatura de operación y grado de refinación del aceite utilizado. (Freedman *et al.* 1986; Isigigur *et al.*, 1994; Lang *et al.*, 2001; Mittelbach y Gangl, 2001; Goodrum, 2002). Adicionalmente, se ha establecido que

el uso de catalizadores básicos como el NaOH, temperaturas de operación iguales o superiores a 60°C, relaciones molares alcohol/aceite de al menos 6:1 y con aceites refinados se obtiene una conversión de alquilésteres prácticamente completa (97 %) al cabo de una hora (Van Gerpen *et al.*, 2004).

Con base en esta información se simuló la reacción de transesterificación de los TG's en un reactor de conversión (97 %) para la obtención de los alquilésteres a 60°C, relación molar alcohol/aceite 6:1.

2.4 VALIDACIÓN DEL MODELAMIENTO DE LOS COMPONENTES

La adecuada predicción de propiedades fisicoquímicas por parte del simulador es vital para el correcto diseño de un proceso químico. En el caso de la producción de biocombustibles a partir de microalgas se presenta un inconveniente práctico en el momento de la validación de las predicciones arrojadas por el simulador. Actualmente, los elevados costos comerciales del aceite de microalga han hecho que la producción a escala laboratorio de biodiesel se torne inviable, obstaculizando así, la determinación experimental de las propiedades fisicoquímicas y de transporte.

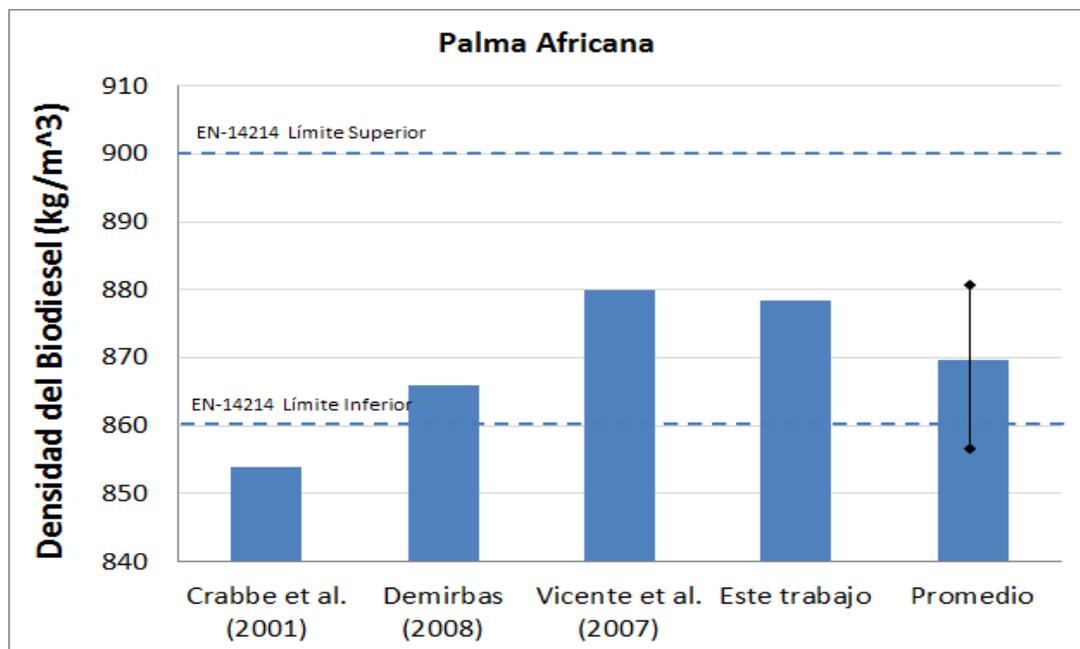
Debido a esto, y con el fin de validar los resultados de las simulaciones de producción de biocombustibles a partir de biomasa de microalgas realizadas en Aspen PlusTM se realizaron simulaciones de obtención de biodiesel a partir de tres aceites tradicionales (palma africana, soya y girasol) usando la configuración del Caso de Estudio 1 (Capítulo 3) en la cual los aceites son sometidos a etapas de mezclado, transesterificación con metanol en medio básico, decantación, lavado y destilación. De esta manera se buscó validar los datos obtenidos en el simulador mediante la predicción de algunas propiedades fisicoquímicas de interés del

biodiesel obtenido a partir de aceites conocidos y su posterior comparación con los valores experimentales de estas propiedades reportadas en la literatura.

La composición química de cada aceite fue tomada de la literatura científica y se encuentra reportada en la Tabla 1. Las propiedades fisicoquímicas y de transporte analizadas fueron: densidad, viscosidad cinemática, Número de cetano y Punto de nube. Los resultados obtenidos fueron comparados con la información reportada en la literatura científica.

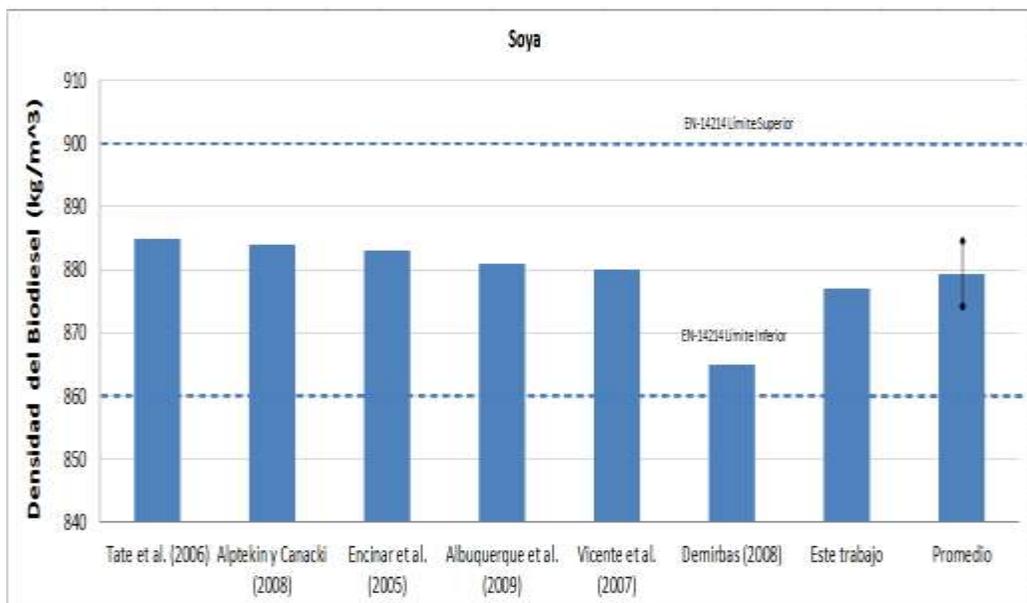
En las siguientes figuras se presentan las propiedades analizadas del biodiesel simulado y el reportado; en ellas se presenta el valor de las propiedades físicas, el valor promedio, los límites superior e inferior de la EN y una estimación del intervalo de confianza del 95 % en la predicción.

Figura 16. Densidad del biodiesel obtenido a partir de aceite de Palma Africana



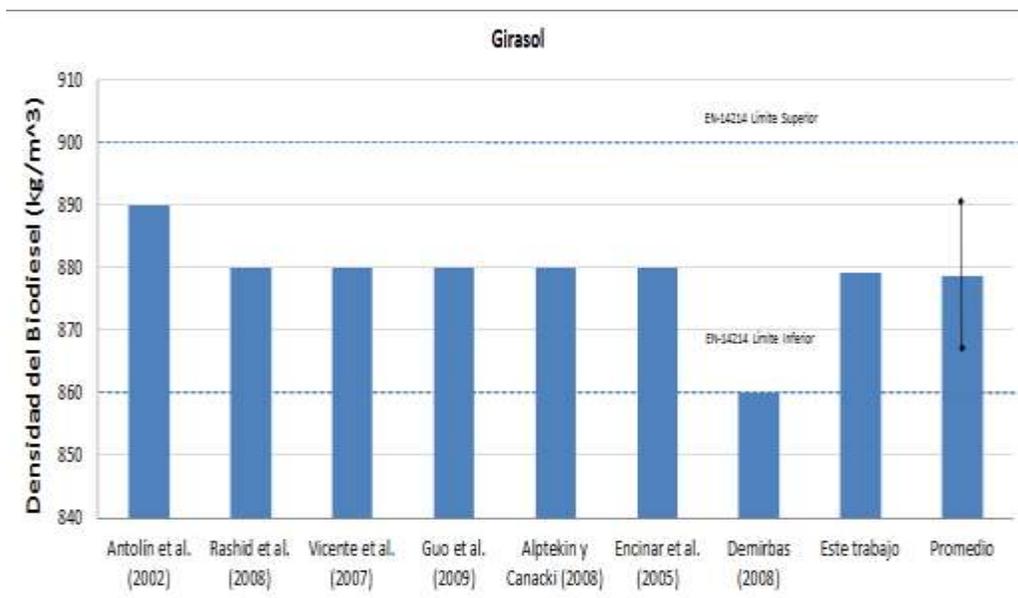
Fuente: El autor

Figura 17 Densidad del biodiesel obtenido a partir de aceite de soya



Fuente: El autor

Figura 18 Densidad del biodiesel obtenido a partir de aceite de girasol

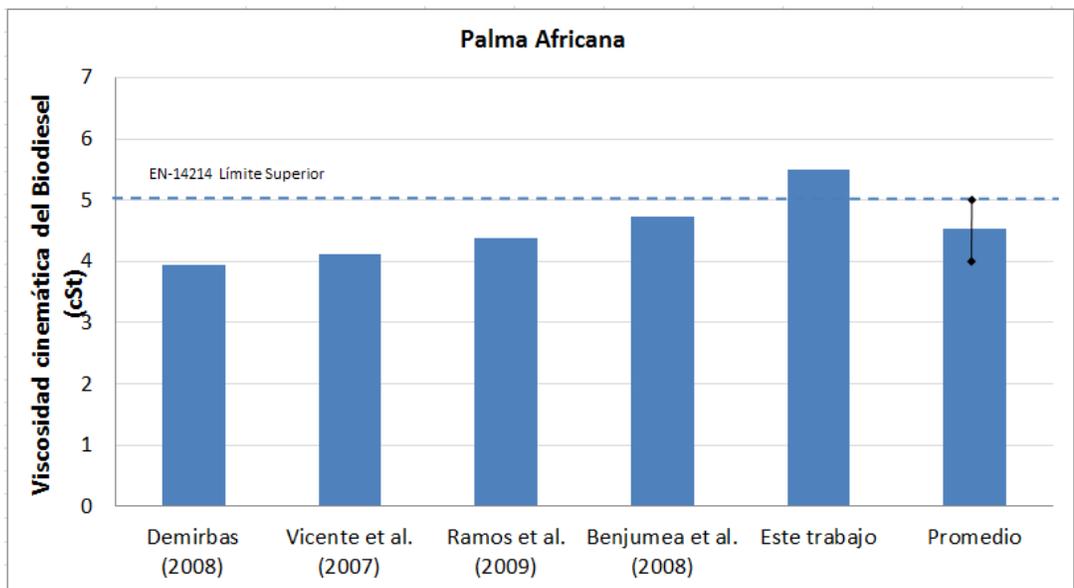


Fuente: El autor

Las figuras 16-18 muestran que la predicción realizada por el Aspen Plus™ para la densidad del biodiesel proveniente de diferentes materias primas se ajusta adecuadamente a los datos reportados en la literatura científica ya que se encuentra dentro de los límites del intervalo de confianza del promedio de los reportes experimentales. Se confirma así que las predicciones arrojadas por el simulador respecto a la densidad del biodiesel son apropiadas.

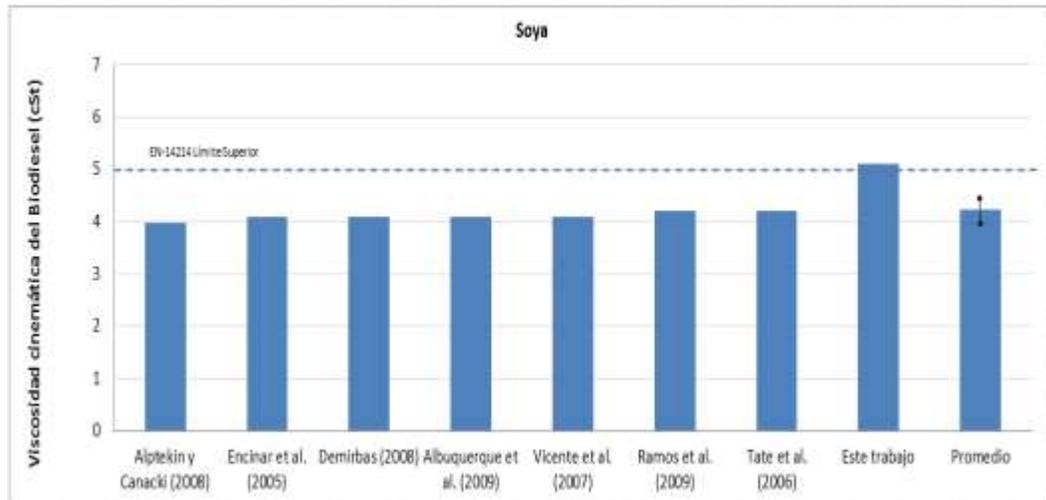
Para el caso de la viscosidad cinemática a 40°C las figuras 19-21 muestran la comparación del valor obtenido en la simulación y el reportado por diversos autores a partir de diferentes fuentes de materia prima, el valor promedio, el límite superior de la EN y la estimación del intervalo de confianza del 95 % en la predicción.

Figura 19 Viscosidad cinemática del biodiesel obtenido a partir de aceite de Palma Africana



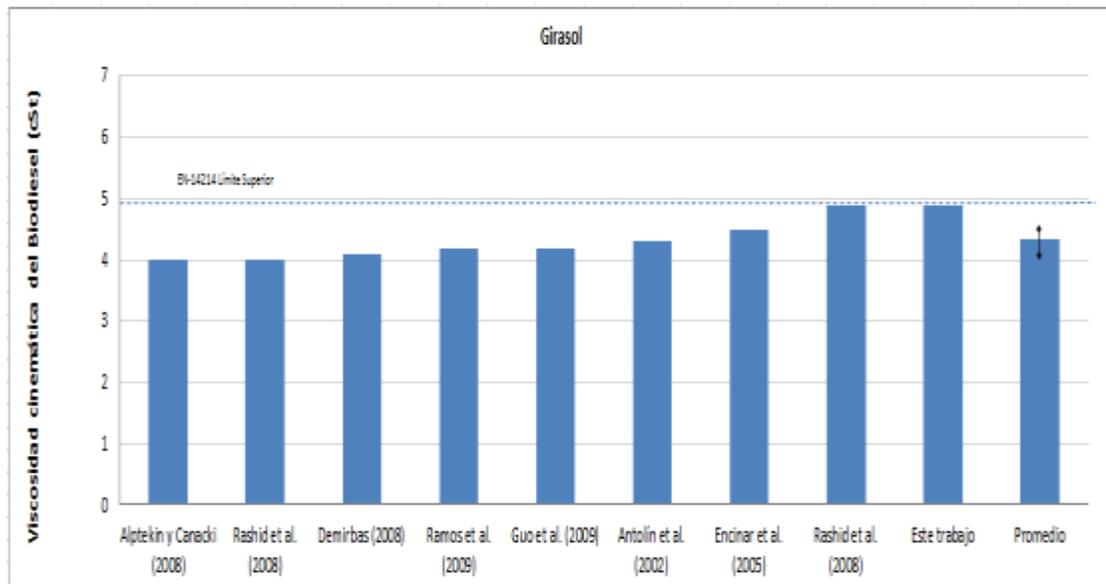
Fuente: El autor

Figura 20 Viscosidad cinemática del biodiesel obtenido a partir de aceite de soya



Fuente: El autor

Figura 21 Viscosidad cinemática del biodiesel obtenido a partir de aceite de girasol



Fuente: El autor

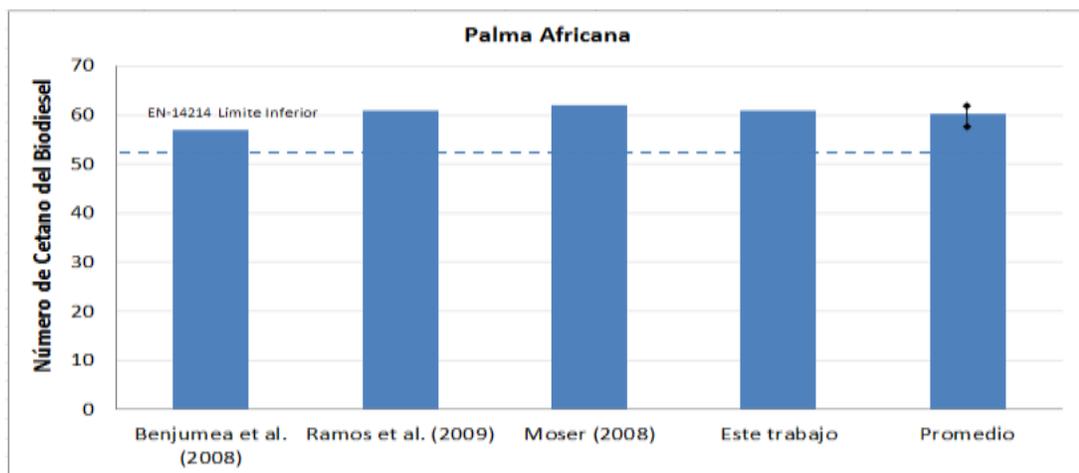
La viscosidad cinemática calculada a través del simulador para cada uno de los aceites vegetales presenta buena concordancia con los datos reportados en la

literatura. La estimación de la viscosidad cinemática se llevó a cabo a 40°C la cual es la temperatura a la que se debe practicar la medición del estándar EN-14214:2003. Cabe anotar que las predicciones realizadas por el simulador son, en los tres casos, ligeramente mayores que los valores promedio calculados. Por esta razón se espera que la predicción de esta propiedad para el biodiesel obtenido a partir de MAO sea levemente mayor que el valor que se obtendría experimentalmente.

Por otra parte, el Número de Cetano y el Punto de Nube fueron calculados para el biodiesel de palma, soya y girasol a través de correlaciones reportadas en la literatura. En el caso del Número de Cetano se utilizó la correlación reportada por Lapuerta *et al.* (2009) en la cual se aplica una combinación lineal ponderada del Número de Cetano de los ésteres alquílicos de ácidos grasos constituyentes.

Las Figuras 22-24 muestran la comparación del Número de Cetano del biodiesel simulado y el reportado a partir de diversas fuentes de materia prima, el valor promedio, el límite inferior de la EN y una estimación del intervalo de confianza del 95 % en la predicción.

Figura 22 Número de cetano del biodiesel obtenido a partir de aceite de Palma Africana



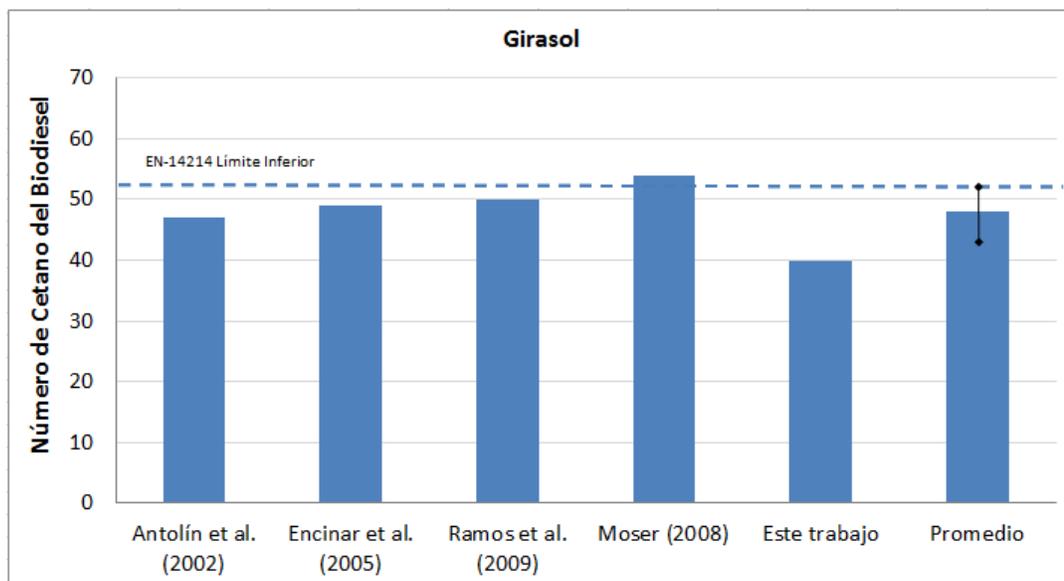
Fuente: El autor

Figura 23 Número de cetano del biodiesel obtenido a partir de aceite de soya



Fuente: El autor

Figura 24 Número de cetano del biodiesel obtenido a partir de aceite de girasol



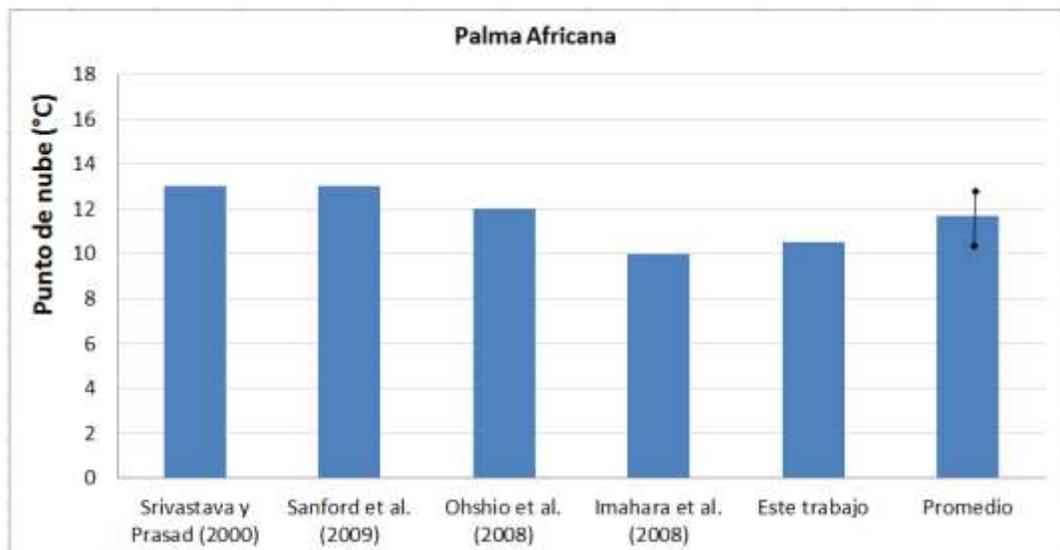
Fuente: El autor

El Número de Cetano calculado a través de esta forma concuerda razonablemente con los datos reportados en la literatura. Las predicciones realizadas usando la

aproximación de Lapuerta *et al.* (2009) son muy cercanas a la información experimental en el caso del biodiesel obtenido a partir de palma Africana. En el caso del biodiesel obtenido a partir de soya y de girasol las predicciones indican un Número de Cetano por debajo del límite mínimo establecido por la EN-14214 lo cual concuerda con los datos experimentales reportados para el biodiesel proveniente de estas fuentes de aceite.

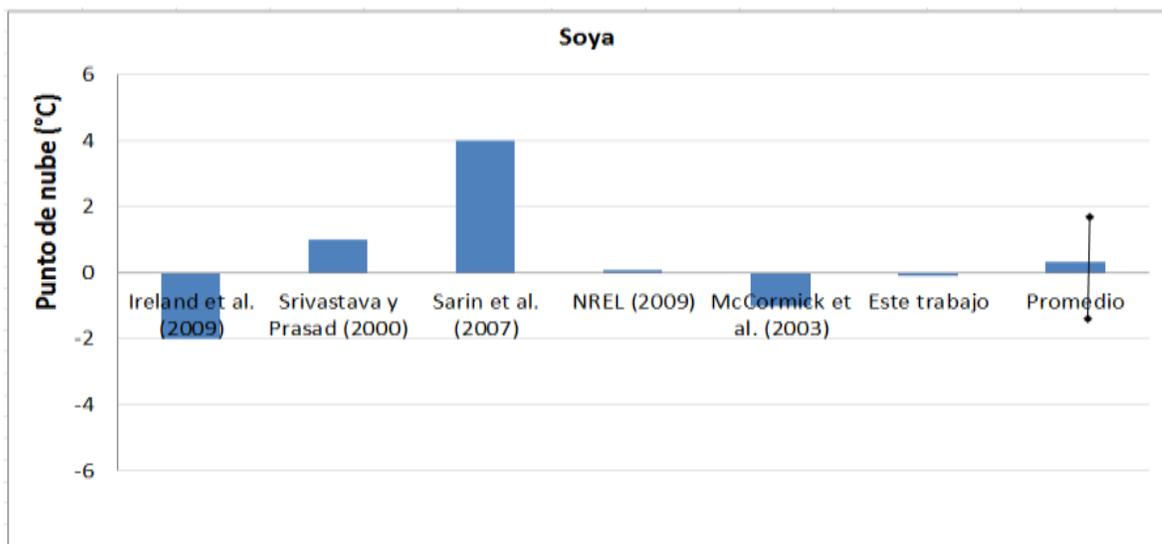
Similarmente, para el cálculo del Punto de nube se aplicó el modelo desarrollado por Sarin *et al.* (2009) el cual realiza una estimación basada en la presencia de ésteres alquílicos de ácidos grasos insaturados. Las figuras 25-27 muestran la comparación del Punto de Nube del biodiesel simulado y el reportado a partir de diversas fuentes de materia prima, el valor promedio y una estimación del intervalo de confianza del 95 % en la predicción. Cabe anotar que el Punto de Nube no tiene un rango establecido por la ASTM ni por la EN. Sin embargo esta propiedad es de particular importancia en operaciones en climas fríos ya que la precipitación de parafinas y materia insaponificable puede afectar el adecuado desempeño del motor.

Figura 25 Punto de nube del biodiesel obtenido a partir de aceite de Palma Africana



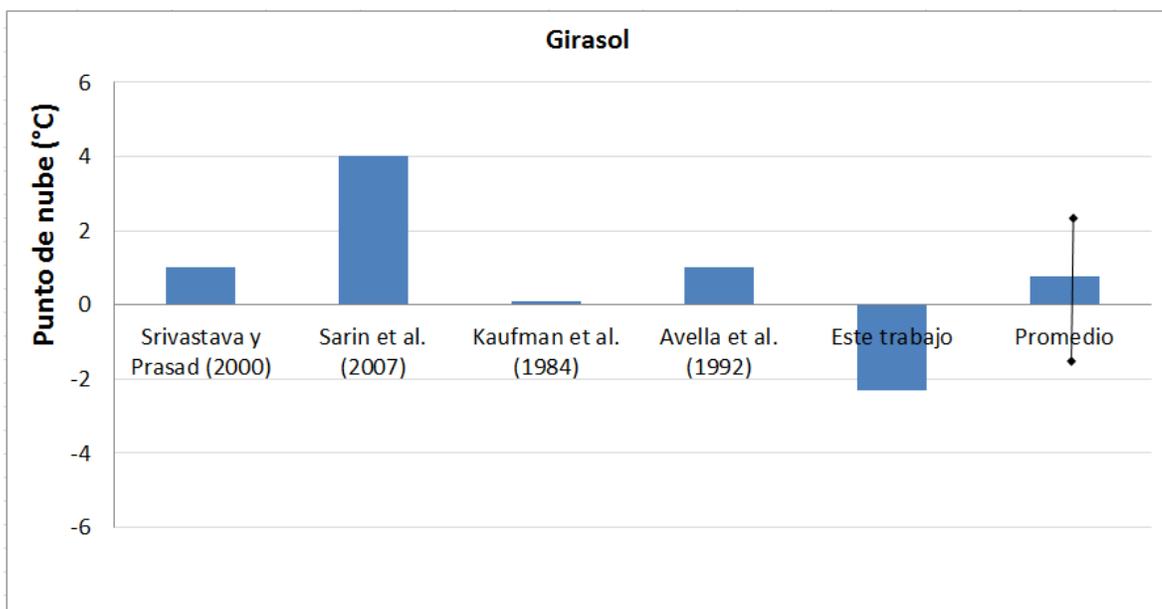
Fuente: El autor

Figura 26 Punto de nube del biodiesel obtenido a partir de aceite de soya



Fuente: El autor

Figura 27 Punto de nube del biodiesel obtenido a partir de aceite de girasol



Fuente: El autor

Los resultados obtenidos indican una buena concordancia entre los datos experimentales reportados en la literatura y los valores predichos del Punto de

Nube a través del uso de la expresión desarrollada por Sarin *et al.* (2009). En los casos del biodiesel obtenido a partir de palma Africana y soya los valores predichos son muy cercanos al promedio y están dentro del intervalo de confianza del 95 %. Sólo en el caso del biodiesel a partir de girasol se encuentra una diferencia ligera entre el valor predicho y el promedio. Sin embargo esta diferencia sigue siendo pequeña y por lo tanto se espera que la estimación realizada por el simulador se encuentre muy cerca del valor experimental.

De esta manera se validaron las estimaciones de las propiedades del biodiesel realizadas por Aspen PlusTM y se procedió a desarrollar los casos de estudio de producción de biocombustibles a partir de microalgas.

3. CASOS DE ESTUDIO

La gran diversidad de fuentes de obtención de aceites (soya, palma, microalgas, canola, colza, maíz, entre otros) implica una gran variedad de composiciones y propiedades físico-químicas y hace que la topología de producción de biodiesel varíe considerablemente de una fuente a otra.

Considerando lo anterior, se planteó en esta tesis la realización de diferentes casos de estudio con el objetivo de realizar análisis preliminares a casos base y para evaluar el desempeño del proceso de producción de biodiesel desde el punto de vista ambiental y exergético.

En la Tabla 6 se puede observar información general acerca de los casos de estudio analizados.

Tabla 6 Información general de los casos de estudio

Caso	Presencia de FFA's	Proceso	Etapas de purificación
1	Ausentes	Transesterificación	Presentes
2	Presentes (10 % masa)	Esterificación/Transesterificación	Ausentes
3	Presentes (10 % masa)	Esterificación/Transesterificación	Presentes
4	Presentes (10 % masa)	Tratamiento con $ZnCl_2$ /Transesterificación	Presentes
5	Presentes (10 % masa)	Tratamiento con $ZnCl_2$ /Transesterificación	Presentes

Fuente: El autor

Para lograr establecer comparaciones entre los resultados obtenidos en cada caso de estudio se tomó como base de cálculo el procesamiento de 280,000 kg/día de MAO para la obtención de biodiesel; ubicando el escenario de análisis en la región Andina Colombiana.

3.1. Caso 1: Producción de biodiesel a partir del procesamiento de aceite de microalga *C. vulgaris* libre de FFA's a través de transesterificación con metanol en medio básico.

Se estableció como caso de estudio un sistema de procesamiento de 280,000 kg/día de MAO para la obtención de biodiesel, ubicando el escenario de análisis en la región Andina Colombiana. Aspectos relacionados con la construcción o el mantenimiento no fueron considerados. Adicionalmente, el caso base considerado no incluyó estrategias de integración de procesos.

La producción de biodiesel mediante la transesterificación del MAO libre de FFA's con metanol requiere el uso de un catalizador para incrementar la velocidad de reacción y hacer el proceso económicamente rentable. En la literatura científica se reportan diversos estudios con resultados favorables en los que rendimientos de obtención de biodiesel superiores al 95 % son obtenidos a partir de diferentes aceites vegetales como el girasol (Rashid *et al.*, 2008), calabaza (Schinas *et al.*, 2009) *Jatropha curcas* (Chitra *et al.*, 2005), entre otros, a través de la transesterificación en presencia de catalizador básico de NaOH al 1 % m/m respecto al aceite.

De acuerdo a la estequiometría de la reacción de transesterificación se requieren tres moles de alcohol por cada mol de triglicérido. Aunque se podría utilizar las cantidades estequiométricas diversos estudios han demostrado que un porcentaje

de exceso del 100 % del alcohol favorece la obtención de los productos y disminuye el tiempo necesario de reacción (Van Gerpen *et al.*, 2004).

Con el fin de simular el MAO de una manera más realista se tomó el perfil composicional de acuerdo a los datos reportados por Petkov y García (2007), para la microalga *C. vulgaris*. En la Tabla 7 se presenta el perfil composicional de esta microalga.

Tabla 7 Composición del aceite de microalga *C. vulgaris*.

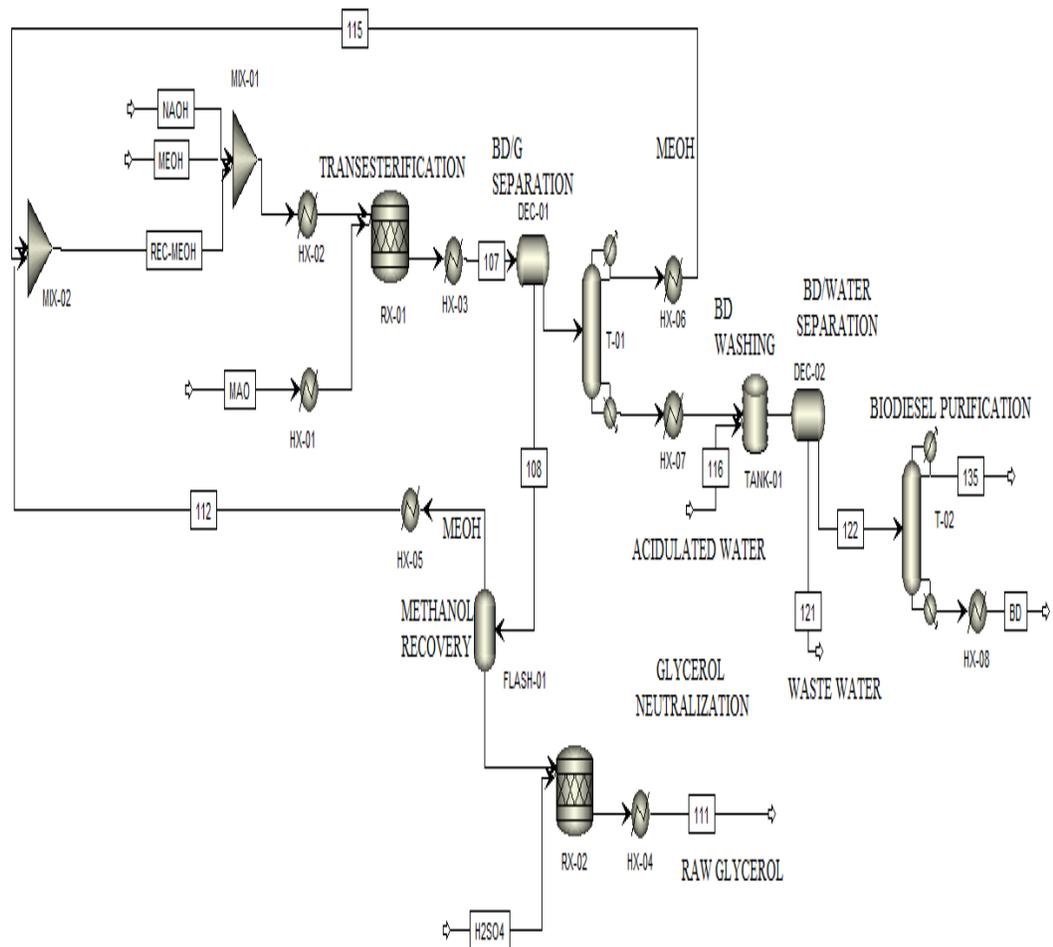
TG's	14:0	16:0	16:1	16:2	16:3	18:0	18:1	18:2	18:3
Composición base másica (%)	0.5	12	8	8	12	0.5	12	20	27

Fuente: Petkov y García (2007)

Con la información recopilada se desarrolló el proceso a través de la simulación en Aspen Plus™ 2006 (Figura 28). Información detallada del proceso en términos de flujos másicos, temperaturas y composiciones es presentada en el Anexo E.

Debido a que los componentes constitutivos del MAO no se encuentran en la base de datos de Aspen Plus™, se utilizó el *software* Symyx Draw™ para construir las moléculas de TG, ácidos grasos y alquilésteres. Los datos termodinámicos de los componentes se basaron en el método NRTL y para las etapas de decantación se consideró la ecuación RK-Soave.

Figura 28 Diagrama de proceso de producción de biodiesel a partir de aceite de microalga mediante catálisis homogénea básica.



Fuente: El autor

El metanol y el NaOH, inicialmente a 25°C y 1 atm de presión, se mezclaron para disolver el catalizador; la mezcla formada fue precalentada hasta 60°C y enviada al reactor RX-01 para la reacción de transesterificación con el MAO. Se trabajó con una relación molar 6:1 (metanol:triglicérido) lo cual implica un exceso del 100 % del alcohol. La reacción se realizó en un reactor continuo de tanque agitado (CSTR). La reacción de transesterificación fue llevada a cabo declarando la reacción de los nueve componentes del MAO con el metanol para la formación de los ésteres metílicos de ácidos grasos y el glicerol. Con base en información reportada en la literatura científica se asumió una conversión de 97 % (molar,

respecto a los TG's) de los triglicéridos (Rashid *et al.*, 2008). Reacciones intermedias de formación de diglicéridos y monoglicéridos no fueron consideradas. La mezcla resultante de biodiesel, glicerol, metanol en exceso y catalizador fue enviada al DEC-01 con el fin de separar la fase ligera (rica en biodiesel) y la fase pesada (rica en glicerol). Debido a la afinidad existente entre el glicerol y el metanol se obtuvo una recuperación del 82.9 % del alcohol proveniente de la corriente 107. Luego de la decantación la corriente 108 es sometida a un *flasheo* al vacío (0.7 atm) para remover el 87.5 % (masa) del metanol y recircular la corriente 112 para disminuir el consumo de esta materia prima. La corriente rica en glicerol obtenida luego del *flasheo* es neutralizada con ácido sulfúrico antes de su salida del proceso para evitar la formación de jabones y emulsiones (Zhang *et al.*, 2003b). La corriente 111 obtenida de esta manera tiene una composición del 75.5 % (masa) de glicerol. Aunque es una concentración relativamente alta de glicerol se debe someter a posteriores etapas de purificación como la destilación al vacío con inyección de vapor seguido de un blanqueamiento con carbón activado (Van Gerpen *et al.*, 2004) con el fin de lograr una concentración más elevada que le permita participar activamente como materia prima en industrias farmacéuticas, de alimentos, entre otras.

La otra corriente proveniente del decantador DEC-01 es enviada a la torre T-01 para remover el 98.0 % del metanol presente. La corriente 115 de metanol es recirculada al igual que la 112 para disminuir los requerimientos de metanol fresco. Luego del despojamiento de metanol se procedió a una etapa de lavado en el tanque TANK-01 con una solución de agua y ácido sulfúrico al 5 % (masa) para remover trazas de catalizador y metanol residual. La mezcla es enviada luego al decantador DEC-02 para separar el agua de lavado del biodiesel. El agua de lavado es la fase pesada y sale por el fondo del equipo trayendo consigo la mayor parte de metanol y catalizador residual en tanto que la corriente rica en biodiesel presenta un contenido muy elevado de agua, razón por la cual fue enviada la torre T-02 la cual consta de 11 etapas operando a 1 atm de presión y manteniendo una

relación de reflujo de 2.0. La corriente rica en biodiesel sale por el fondo de la torre con un flujo másico de 282,282.7 kg/día con una concentración de 96.6 % (masa) de ésteres metílicos de ácidos grasos. En la Tabla 8 se puede observar las condiciones de la corriente de biodiesel obtenida en el Caso de Estudio 1.

Tabla 8 Condiciones del biodiesel obtenido en el Caso de Estudio 1.

	ASTM	EN	Caso 1
Viscosidad cinemática @40°C, (cSt)	1.9 - 6.0	3.5-5.0	6.1
Número de cetano	47 mín.	51 mín.	44.6
Glicerol libre, % masa	0.020 máx.		0.0
Glicerol total, % masa	0.240 máx.		0.3
Punto de nube, °C	Reporte	-	-0.1
Densidad @15°C, kg/m ³	-	860-900	818.8
Contenido de agua, mg/kg	-	500 máx.	0.0
Metil éster de ácido linolénico, %masa	-	12 máx.	26.1
Contenido de ésteres, %masa	-	96.5	96.6
Contenido de metanol, %masa	-	0.2 máx.	0.0
Contenido de triglicéridos, %masa	-	0.2 máx.	2.9
Metales alcalinos (Na+K), mg/kg	-	5 máx.	0.0

Fuente: El autor

La corriente rica en biodiesel satisface las especificaciones de la ASTM concerniente al glicerol libre máximo permisible en el biodiesel ya que las trazas presentes de glicerol libre fueron removidas a través del lavado con agua acidulada en el TANK-01. Sin embargo, otros requerimientos no logran satisfacer los requisitos de la ASTM, tales como la Viscosidad cinemática, Número de cetano y Glicerol total.

La viscosidad cinemática estimada para el biodiesel depende de la densidad y de la viscosidad. La simulación predice una baja densidad para el biodiesel obtenido

(818.8 kg/m³ @15°C) lo cual afecta la viscosidad cinemática haciéndola más elevada.

El Número de cetano es obtenido a partir de la expresión reportada por Lapuerta *et al.* (2009). En esta expresión se evidencia la disminución en el número de cetano conforme aumenta el número de insaturaciones de una cadena carbonada. En el caso de la microalga *C. vulgaris* se tiene sólo un 13 % (masa) de moléculas saturadas y el resto tienen una, dos o tres insaturaciones en su estructura. Este alto porcentaje de triglicéridos insaturados reduce el Número de cetano del biodiesel obtenido.

Aunque no existe un rango determinado para el Punto de nube por parte de la ASTM o de la EN, es bien sabido que es una característica muy importante del biodiesel. El Punto de nube calculado a partir del modelo desarrollado por Sarin *et al.* (2009) es de -0.1°C lo cual favorece el uso de este biocombustible en zonas templadas a frías ya que se evita la indeseable formación de enturbiamiento. El Punto de nube está directamente relacionado con el nivel de insaturación de los FAME's. En el caso particular del aceite de la microalga *C. vulgaris* la presencia de componentes insaturados logra el 87 % (masa) lo cual indica que existe una concordancia entre el valor encontrado del Punto de nube y las características composicionales del MAO.

Por otra parte, el contenido de metilésteres de ácido linolénico (C18:3) en el biodiesel obtenido supera el máximo establecido por los estándares europeos EN14103d. Esta situación es previsible debido a los altos niveles de ácido linolénico presentes en el MAO de *C. vulgaris*. La elevada presencia de estas sustancias en el biodiesel puede ocasionar problemas de estabilidad del almacenamiento del combustible debido a que, por su naturaleza insaturada, es más susceptible a oxidarse. Adicionalmente, la presencia de ciertos metales utilizados en la fabricación de los recipientes de almacenamiento y luz puede

catalizar subsecuentes etapas de transformación en las que se pueden formar peróxido de hidrógeno y posteriormente ácidos grasos de cadenas cortas y aldehídos. Por lo tanto, cuando ocurren procesos de oxidación aumenta la acidez y la viscosidad del combustible. Sin embargo el impacto negativo de esta situación puede reducirse agregando aditivos como BHT (hidroxitolueno butilado) y TBHQ (butil-hidroquinona terciaria) los cuales han demostrado incrementar la estabilidad a la oxidación del biodiesel (Van Gerpen, 2005).

Finalmente, otras propiedades tales como Contenido de agua, Contenido de ésteres, Contenido de metanol y Contenido de metales alcalinos satisfacen los requerimientos de la EN.

Análisis ambiental[§]

El ACV es un método estandarizado que permite la cuantificación y evaluación de los impactos ambientales generados en un proceso productivo. El desarrollo de este análisis se realiza mediante los estándares descritos en la serie ISO 14040. Así, es necesario identificar el objetivo del análisis, el inventario del proceso y la cuantificación de los impactos ambientales mediante el análisis de los sistemas con su correspondiente interpretación.

Teniendo en cuenta lo anterior, el propósito de este análisis fue evaluar la sostenibilidad ambiental de un caso base para la producción de biodiesel a partir de MAO mediante la metodología de ACV.

Los flujos ambientales y energéticos para las diferentes materias primas y corrientes involucradas en el proceso simulado fueron basados en la base de datos *Ecoinvent*. La evaluación de los impactos se realizó con el *software* SIMAPRO 7.1 y la base de datos ECOINVENT, las categorías de impactos

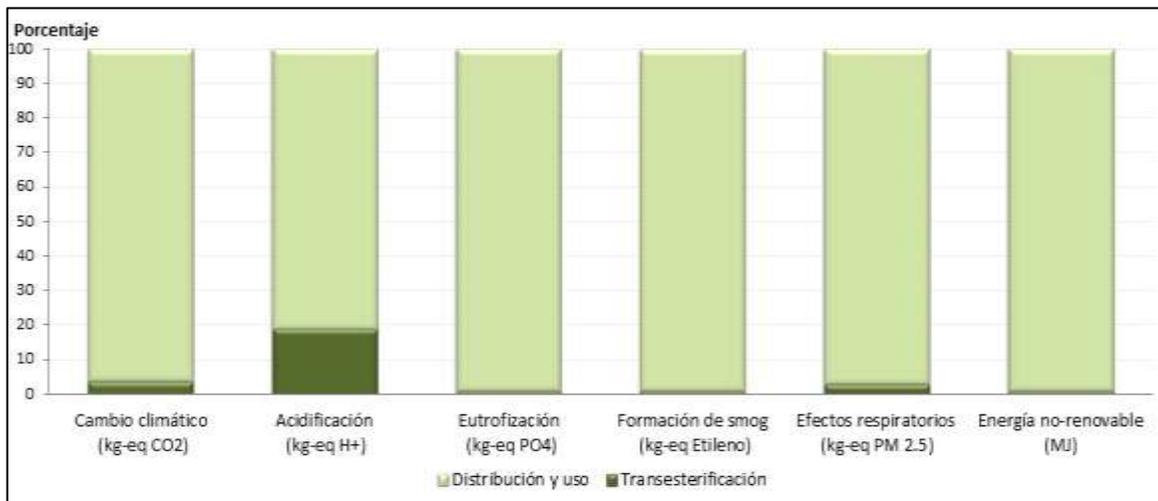
[§] Apartes tomados de: Pardo, Y. **Sánchez, E.**, Kafarov, V. *Life Cycle Assessment of Third Generation Biofuels Production. Chemical Engineering Transactions*, Vol. 21, 2010. 1177 -1182. ISSN 1974-9791

evaluadas fueron: cambio climático (CCI), acidificación (AI), eutrofización (EI), formación fotoquímica de smog (POI), efectos respiratorios (REI) y energías no renovables (NRE).

El análisis ambiental realizado incluyó una estimación de las emisiones por distribución del biodiesel y por el uso de la mezcla B10 (10 % vol./vol.) en vehículos de carga pesada. La evaluación de los diferentes impactos y categorías fue realizada siguiendo la metodología reportada por Anton (2004) (Ver Anexo E). El escenario escogido para el análisis es Colombia (para transporte de materias primas desde Barranquilla y Bogotá hacia Barrancabermeja y de productos desde Barrancabermeja hacia Barranquilla y Bogotá). No se consideraron ni la construcción ni el mantenimiento de las plantas ni factores económicos o sociales.

En las Figuras 29 y 30, se presentan los impactos de las fases de producción y distribución/uso del biodiesel obtenidas a partir de la aplicación de la metodología propuesta por Anton (2004) de los datos de la simulación en el *software* SIMAPRO™.

Figura 29 Impactos de las fases de producción y distribución/uso del biodiesel

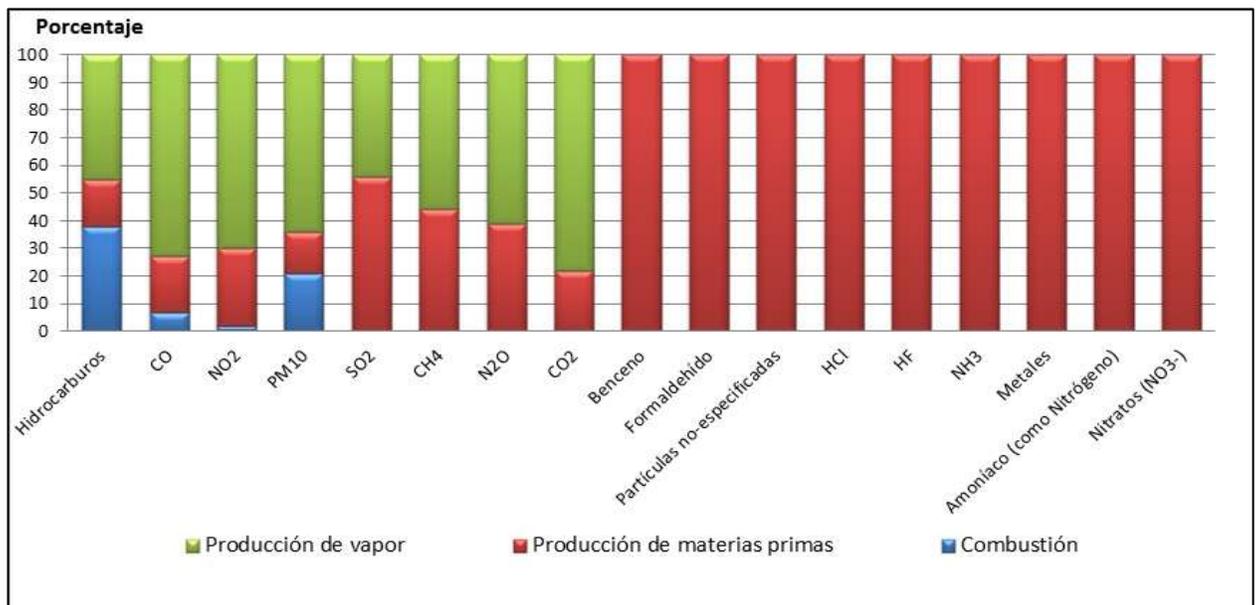


Fuente: Pardo *et al.* (2010)

El perfil ambiental muestra que la distribución y uso de la mezcla B10 representa la mayor influencia en las categorías de impacto estudiadas. En la categoría de Acidificación se puede observar que el aporte debido a la transesterificación logra aproximadamente el 20 % de las emisiones de kg-eq de H⁺. Esto se debe a que en la etapa de transesterificación se utiliza un catalizador básico y posterior a la reacción ingresa al proceso una solución de H₂SO₄ para neutralizar los residuos de catalizador en las corrientes de proceso. En las otras cinco categorías se observa que el impacto causado por el uso del combustible se debe casi enteramente a la Distribución y uso del mismo.

En un análisis detallado del proceso de producción (Fig. 30) se observa una mayor influencia sobre los resultados de cada categoría debido a la producción primaria de vapor y materias primas requeridas en el proceso.

Figura 30 Distribución de aportes de emisiones por la transesterificación del aceite de microalga



Fuente: Pardo *et al.* (2010)

Como se observa en la Figura 30, la etapa de producción de materias primas tiene total inferencia en las últimas nueve categorías (desde Benceno hasta Nitratos) ya que estas sustancias son utilizadas frecuentemente como pesticidas, fungicidas, nutrientes y precursores de los compuestos químicos utilizados en la obtención de biodiesel.

Análisis exergético**

El mismo caso de estudio es analizado ahora desde la perspectiva de la exergía, entendiendo a esta última como la máxima cantidad de trabajo útil que puede obtenerse de un sistema por intercambio de materia y energía con el medio a través de un proceso reversible (Yang *et al.* 2006, Sciubba-Wall, 2007). La exergía es evaluada respecto a un ambiente de referencia el cual experimenta solamente procesos internamente reversibles en los cuales sus estados permanecen inalterados (Dincer y Rosen, 2007).

Cualquier corriente de materia, calor o trabajo puede ser asociado con un contenido exergético, el cual es definido por la temperatura, presión y composición de la corriente y del estado de referencia (Sorin *et al.*, 1998). Así, es posible calcular los contenidos de exergía de todas las corrientes de entrada y salida de un sistema y establecer su balance exergético global. La exergía total de entrada de un sistema real es siempre más alta que la exergía de salida, debido a que hay una cierta cantidad de exergía que es destruida de manera irreversible dentro del sistema. Con el cálculo de pérdidas exergéticas (por ejemplo, destrucción y desecho), es posible visualizar las mejoras en los procesos.

La exergía E de un sistema puede ser evaluada mediante la ecuación (6) (Wall, 1988).

** Apartes tomados de: Pardo, Y. **Sánchez, E.**, Kafarov, V. *Life Cycle Assessment of Third Generation Biofuels Production*. **Chemical Engineering Transactions**, Vol. 21, 2010. 1177 -1182. ISSN 1974-9791

$$E = S(T - T_0) - V(p - p_0) + \sum_i n_i (\mu_i - \mu_{i0}) \quad (6)$$

Donde:

S : Entropía

V : Volumen

n_i : Número de moles de la sustancia i

T : Temperatura

p : Presión

μ_i : Potencial químico de la sustancia i

El subíndice o describe el estado de referencia.

La exergía de una corriente material está constituida por su exergía física (ver ecuación 7) y química, así como las pérdidas exergéticas debido a la mezcla de sustancias (en caso de corrientes multicomponente).

$$E_{fis} = \Delta H - T\Delta S \quad (7)$$

Donde:

E_{fis} : Exergía física

H : Entalpía

S : Entropía

T : Temperatura

La exergía química de varios combustibles puede ser evaluada apropiadamente si se conoce la composición elemental, usando las correlaciones propuestas por Szargut *et al.* (1988). En el caso de biomasa, puede calcularse usando las

correlaciones para combustibles usando el valor calórico neto o LHV (*Lower Heating Value*), y las fracciones másicas de los materiales orgánicos, sulfuros, agua y ceniza presentes en la biomasa (ver ecuación 8) (Ptasinski *et al.*, 2007).

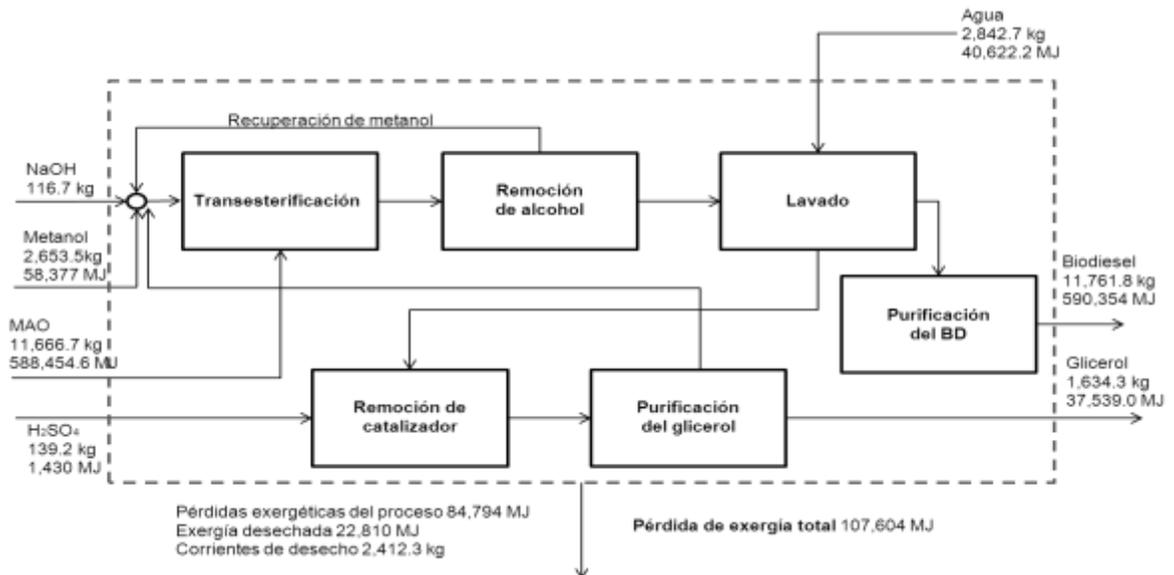
$$E_{ch,total} = w_{org} \beta LHV_{org} + w_S E_{ch,S} - C_S + w_{agua} E_{ch,agua} + w_{ceniza} E_{ch,ceniza} \quad (8)$$

Donde:

- E_{ch} : Exergía química (kJ/kg)
- w_i : Fracción másica del compuesto i
- LHV_{org} : Valor calórico inferior de la fracción orgánica por kilogramo (kJ/kg)
- β : Relación entre la exergía química y el LHV de la sustancia orgánica seca (adimensional)

Para el proceso global de producción de biodiesel se realizó el análisis exergético al caso base, considerando las propiedades termodinámicas de los componentes y en los resultados de la simulación en Aspen PlusTM. La Figura 31 muestra un esquema simplificado del proceso de corrientes másicas y energéticas con una base de cálculo de una hora. El balance se realizó para cada unidad de manera independiente y en forma global para el proceso. Se estableció el estado de referencia a condiciones estándar (25°C y 1 atm). Las exergías de las corrientes de vapor fueron tomadas como 528 kJ/kg (Szargut *et al.*, 1988) y los datos exergéticos para el biodiesel, el glicerol y el metanol están basados en los reportes de Ozilgen y Sorguven (2010).

Figura 31 Diagrama simplificado del análisis exergético para el proceso



Fuente: Peralta *et al.* (2010)

El balance exergético muestra que las mayores entradas de exergía al proceso son debidas al MAO y al metanol, así como las mayores salidas de exergía son debidas al biodiesel producido. Mediante el análisis fueron calculadas las pérdidas exergéticas del proceso basado en las metodologías propuestas por Ayres y Ayres (1999). Para este proceso se presentaron pérdidas exergéticas de 84,794 MJ y una emisión de exergía de 22,810 MJ debido a las corrientes de desecho. La eficiencia exergética del proceso fue calculada como la relación entre la exergía aprovechable y la exergía total suministrada al sistema obteniéndose una eficiencia exergética del 79 % para el proceso. Si se desea aumentar la eficiencia exergética del proceso es necesario plantear estrategias de integración y reciclo que permitan reducir las salidas de exergía en corrientes de desecho, al tiempo que se reducen los impactos ambientales del proceso. En el caso de estudio analizado, sólo se incluyó un reciclo para el metanol. Sin embargo, los componentes presentes en las corrientes de desecho presentan un potencial para la obtención de otros productos o debe ser analizada la posibilidad de utilización dentro del esquema productivo de biodiesel. Además, el desarrollo de análisis de

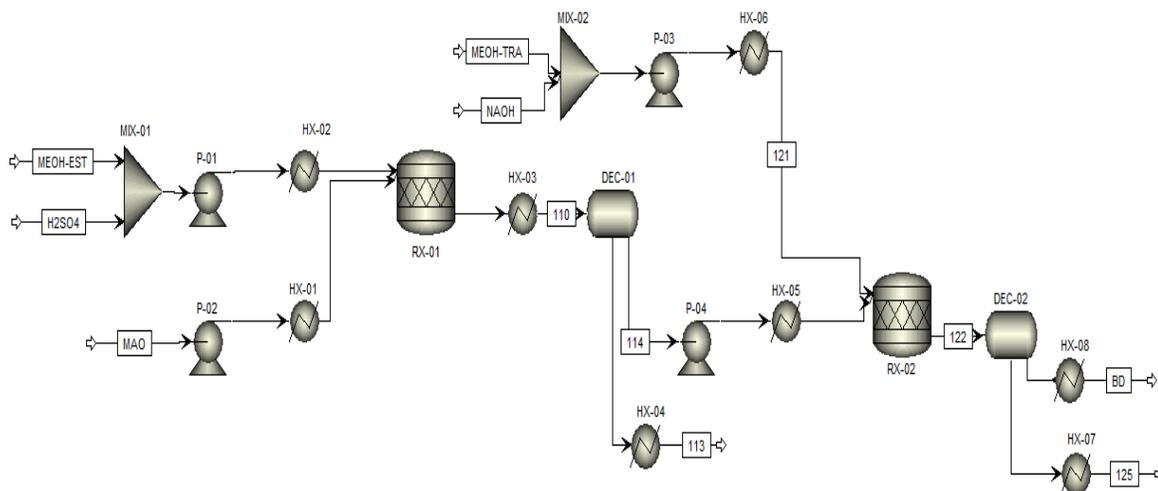
integración energética y el planteamiento de redes de intercambio de calor pueden generar mejoras en el aprovechamiento exergético del sistema.

3.2. Caso 2: Evaluación de las etapas de reacción para la obtención de biodiesel: esterificación y transesterificación^{††}.

Los procesos de esterificación y transesterificación de MAO fueron simulados usando Aspen PlusTM. En este caso de estudio se consideró que el MAO de la *C. vulgaris* contaba con una presencia de FFA's del 10 % (base másica). La información sobre composición y propiedades del MAO fueron obtenidas de la literatura (Petkov y Garcia, 2007). Nuevamente se estableció el procesamiento de 280,000 kg/día de MAO para la obtención de biodiesel. La Figura 32 muestra un esquema de la simulación desarrollada en Aspen PlusTM. La información detallada del proceso es presentada en el Anexo E.

†† Basado en: **Sánchez, E.**, Ojeda, K., El-Halwagi, M., Kafarov, V. *Biodiesel from microalgae oil production in two sequential esterification/transesterification reactors: pinch analysis of heat integration.* **Chemical Engineering Journal** - doi:10.1016/j.cej.2011.07.001

Figura 32 Diagrama de proceso considerando dos etapas de reacción



Fuente: El autor

Por primera vez reportado en la literatura, este análisis incluyó el modelamiento de un MAO basado en nueve TG's y sus correspondientes ácidos grasos y alquilésteres. Así, las propiedades del aceite (y por lo tanto las del biodiesel obtenido) son más realistas y brindan una estimación más acorde al perfil composicional de la materia prima. Debido a que los componentes constitutivos del MAO no se encuentran en la base de datos de Aspen PlusTM, se utilizó el *software* Symyx DrawTM para construir las moléculas de TG's, ácidos grasos y alquilésteres. Los datos termodinámicos de los componentes se basaron en el método NRTL y para las etapas de decantación se consideró la ecuación RK-Soave. Las reacciones de esterificación y transesterificación se consideraron como reactores de conversión. El análisis se enfocó sólo en las etapas de reacción por lo cual no se consideraron etapas de purificación. Para el desarrollo de la estrategia de integración se utilizó el *software* Aspen HX-Net 2006.5TM evaluando los procesos de enfriamiento y calentamiento antes de la reacción, las etapas de reacción y la etapa de decantación.

Para el proceso de esterificación se consideró la reacción de los nueve FFA's con alcohol, asumiendo una conversión fraccional de 1.0 (mol) basado en los FFA's. De acuerdo a la reacción de esterificación, se requiere un mol de metanol por cada mol de FFA. Sin embargo, diversos estudios han reportado que relaciones molares 60:1 (metanol:aceite) en presencia de ácido sulfúrico al 5 % (masa, respecto FFA's) y temperaturas cercanas a los 60°C permiten obtener un biodiesel con un Índice de acidez por debajo de 1 mg KOH/g de aceite en un lapso de 2 horas (Berrios *et al.*, 2007). De esta manera los FFA's pueden ser transformados en biodiesel y agua en condiciones ácidas. Debido a la formación de agua en la reacción de esterificación llevada a cabo en el reactor RX-01 es necesaria una etapa de decantación (DEC-01) para remover el 99.9 % (masa) del agua presente en la corriente 110. Debido a que el agua es un co-producto en la etapa de esterificación y es un componente indeseado en etapas posteriores, se realizaron análisis de sensibilidad para establecer el efecto de la temperatura sobre la concentración de agua posterior a las etapas de decantación. Los resultados permitieron seleccionar bajas temperaturas (40°C) para la primera etapa de decantación con el fin de evitar la presencia de agua en la etapa de transesterificación generando jabones e impactos adversos sobre el proceso general. Al analizar la segunda etapa de decantación en un rango de 40-60°C se observó que la concentración de glicerol en las corrientes de salida no se ve afectada por la temperatura. Por esta razón se tomó la temperatura más baja analizada.

Para la reacción de transesterificación se realizaron consideraciones similares, usando los nueve TG's para la producción de biodiesel en condiciones alcalinas. Se utilizó una relación molar 6:1 (metanol:aceite), temperatura de 60°C y catalizador de NaOH al 1 % (masa, respecto al aceite). De acuerdo a información reportada en la literatura, bajo estas condiciones de operación se obtienen rendimientos del 97 % (mol, respecto a los TG's) (Rashid *et al.*, 2008). Luego de la

transesterificación en el reactor RX-02 se envió la corriente 122 a una etapa de decantación (DEC-02) para separar el biodiesel y el glicerol producido.

De esta manera se obtuvieron las corrientes 125 y BD. La corriente 125 es rica en glicerol y metanol (51.4 y 43.7 % en masa, respectivamente) y en ella se logra recuperar el 75.4 % del metanol y el 100 % del NaOH procedentes de la corriente 122. Esta corriente puede ser sometida a posteriores etapas de purificación para recircular el metanol excedente y para comercializar el glicerol obtenido como sub-producto del biodiesel.

La corriente BD tiene un flujo másico de 260,827.4 kg/día con un 94.2 % de metil ésteres de ácidos grasos. En la Tabla 9 se puede observar las condiciones de la corriente de biodiesel obtenida en el Caso de Estudio 2.

Tabla 9 Condiciones del biodiesel obtenido en el Caso de Estudio 2.

	ASTM	EN	Caso 2
Viscosidad cinemática @40°C, (cSt)	1.9 - 6.0	3.5-5.0	4.3
Número de cetano	47 mín.	51 mín.	43.5
Glicerol libre, % masa	0.020 máx.		0
Glicerol total, % masa	0.240 máx.		10.504
Punto de nube, °C	Reporte	-	1.1
Densidad @15°C, kg/m ³	-	860-900	781.8
Contenido de agua, mg/kg	-	500 máx.	0
Metil éster de ácido linolénico, %masa	-	12 máx.	25.4
Contenido de ésteres, %masa	-	96.5	94.2
Contenido de metanol, %masa	-	0.2 máx.	2.8
Contenido de triglicéridos, %masa	-	0.2 máx.	2.9
Metales alcalinos (Na+K), mg/kg	-	5 máx.	0

Fuente: El autor

Como se puede observar en la Tabla 9 se satisface los requerimientos de la ASTM concernientes a la Viscosidad cinemática y Glicerol libre mientras que el Número de cetano y el Glicerol total no lo logran. Respecto a los requerimientos de la EN se cumple con el Contenido de agua y con Metales alcalinos; mientras que la Densidad, Metil éster de ácido linolénico, Contenido de ésteres, Contenido de metanol y Contenido de triglicéridos no satisfacen los requerimientos.

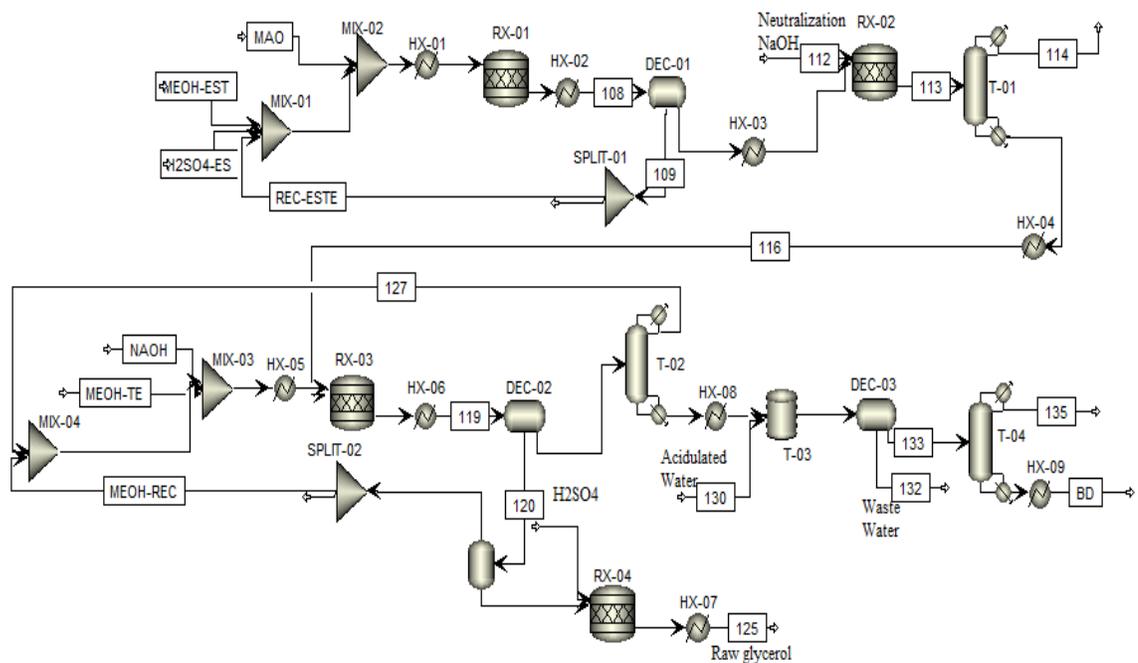
A pesar que los altos contenidos de FFA's en el MAO lo pueden convertir en una opción inconveniente para la producción de biodiesel el desarrollo de una etapa de pre-esterificación de los FFA's con alcohol en presencia de catalizador ácido, previa a la etapa de transesterificación, en la que alquilésteres de ácidos grasos y agua puede ser una alternativa viable en el proceso de obtención de biodiesel. Así, la transesterificación de los TG's con un alcohol ocurrirá de manera más rápida y con menos dificultades técnicas debido a la ausencia de FFA's los cuales han sido transformados en biodiesel y agua en la etapa de transesterificación (Marchetti, 2008).

La elevada presencia de sustancias como TG's sin reaccionar, metanol y glicerol crea dificultades en las especificaciones del biodiesel. El excesivo metanol disminuye el Punto de ignición haciendo que el biodiesel obtenido funcione inapropiadamente en los motores. El exceso de glicerol afecta la vida útil del motor ya que al realizarse la combustión del biodiesel se generan residuos de carbono que pueden taponar los inyectores. Es por esto que la ausencia de etapas de purificación de los productos afecta considerablemente la composición de los mismos haciéndolos poco aptos para su uso directo ya sea como combustible (biodiesel) o como precursor en otras industrias (glicerol).

3.3. Caso 3: Producción de biodiesel a partir de microalga *C. vulgaris* mediante esterificación (ácida) y transesterificación (básica) con metanol.

Los procesos de esterificación/transesterificación y purificación de productos para la obtención de biodiesel fueron simulados usando Aspen Plus™. Para este caso de estudio se trabajó con un flujo de 280,000 kg/día de MAO de la *C. vulgaris* con un 10 % (base másica) de contenido de FFA's como materia prima para la obtención de biodiesel a través de procesos de esterificación y transesterificación con metanol. La información sobre composición y propiedades del MAO fueron obtenidas de la literatura (Petkov y Garcia, 2007). La Figura 33 muestra un esquema de la simulación desarrollada en Aspen Plus™. La información detallada de la simulación es presentada en el Anexo E.

Figura 33 Diagrama general del proceso considerando dos etapas de reacción y transesterificación con metanol



Fuente: El autor

En este caso de estudio se trabajó con todos los componentes de la microalga especificados en el capítulo anterior y con los FAME para representar el biodiesel. Se consideró el proceso global desde el MAO hasta el biodiesel purificado.

Los datos termodinámicos de los componentes se basaron en el método NRTL y para las etapas de decantación se consideró la ecuación RK-Soave. Las reacciones de esterificación y transesterificación se consideraron como reactores de conversión.

Los FFA's presentes en el MAO son transformados en biodiesel y agua a través de una etapa de esterificación donde reaccionan con metanol en una relación molar 60:1 (metanol:FFA's) a 60°C en presencia de ácido sulfúrico (5 % en masa, respecto a los FFA's) previa a la etapa de transesterificación. De esta forma los metilésteres de ácidos grasos y agua son obtenidos y separados en el decantador DEC-01. Así, la transesterificación de TG's con un alcohol ocurrirá de manera más rápida y con menos dificultades técnicas debido a la reducida presencia de FFA's los cuales han sido transformados en biodiesel y agua en la etapa de transesterificación (Marchetti, 2008). Debido a la elevada cantidad de metanol presente en la corriente 109 proveniente del DEC-01 (85.8 % en masa) se recirculó al proceso para reducir el consumo de materias primas frescas. Por otro lado, la corriente rica en biodiesel es enviada a una etapa de neutralización (RX-02) en presencia de NaOH y, posteriormente, en la torre T-01 se despoja el 99.9 % del agua presente. De esta manera se obtiene la corriente 116 la cual presenta un flujo de 249,520.2 kg/día y está compuesta en un 99.9 % (masa) de TG's.

La corriente 116 es enviada al reactor RX-03 en donde se pone en contacto con 56,679.4 kg/día de metanol y NaOH al 1 % (masa, respecto a los TG's). La reacción es llevada a cabo a 60°C con una conversión del 97 % (mol respecto a los TG's) (Rashid *et al.*, 2008). La corriente 119 obtenida luego de la transesterificación es enviada a una etapa de separación por decantación (DEC-

02) en donde se obtienen dos corrientes. La corriente 120 (rica en glicerol) trae consigo el 81.9 % del metanol presente luego de la transesterificación. Luego de una etapa de *flasheo* se recircula al proceso la corriente MEOH-REC con un flujo másico de 22,554.2 kg/día con una composición del 99.8 % (masa) de metanol con el fin de disminuir el consumo de materias primas frescas.

El glicerol obtenido luego del *flasheo* es neutralizado con solución de ácido sulfúrico en el reactor RX-04. Se obtiene una corriente de 33,450.8 kg/día con un 78.6 % (masa) de glicerol.

La corriente rica en biodiesel obtenida luego de la decantación (DEC-02) es enviada a la torre T-02 la cual con 11 etapas y una relación de reflujo de 2.3 despoja del biodiesel el 98.0 % del metanol presente. La corriente así obtenida es enviada a una etapa de lavado (T-03) en donde se pone en contacto con agua acidulada (solución al 5 % masa de ácido sulfúrico). Posteriormente la corriente es enviada al decantador DEC-03 para separar el agua de lavado junto con la mayor parte del catalizador, metanol y glicerol. Esta agua de lavado es enviada a posteriores etapas de tratamiento de aguas para su futura re-utilización. La corriente 133 obtenida en el decantador DEC-03 es rica en biodiesel y es enviada a la torre T-04 en donde en una operación con 6 etapas y una relación de reflujo de 2.0 se obtiene una corriente rica en biodiesel de 251,321.7 kg/día y 96.5 % (masa).

En la Tabla 10 se pueden observar las condiciones de la corriente de biodiesel obtenida en el Caso de Estudio 3.

Tabla 10 Condiciones del biodiesel obtenido en el Caso de Estudio 3.

	ASTM	EN	Caso 3
Viscosidad cinemática @40°C, (cSt)	1.9 - 6.0	3.5-5.0	7.1
Número de cetano	47 mín.	51 mín.	44.5
Glicerol libre, % masa	0.020 máx.		0
Glicerol total, % masa	0.240 máx.		0.323
Punto de nube, °C	Reporte	-	-0.3
Densidad @15°C, kg/m ³	-	860-900	808.0
Contenido de agua, mg/kg	-	500 máx.	0
Metil éster de ácido linolénico, %masa	-	12 máx.	26.1
Contenido de ésteres, %masa	-	96.5	96.5
Contenido de metanol, %masa	-	0.2 máx.	0
Contenido de triglicéridos, %masa	-	0.2 máx.	2.9
Metales alcalinos (Na+K), mg/kg	-	5 máx.	32.4

Fuente: El autor

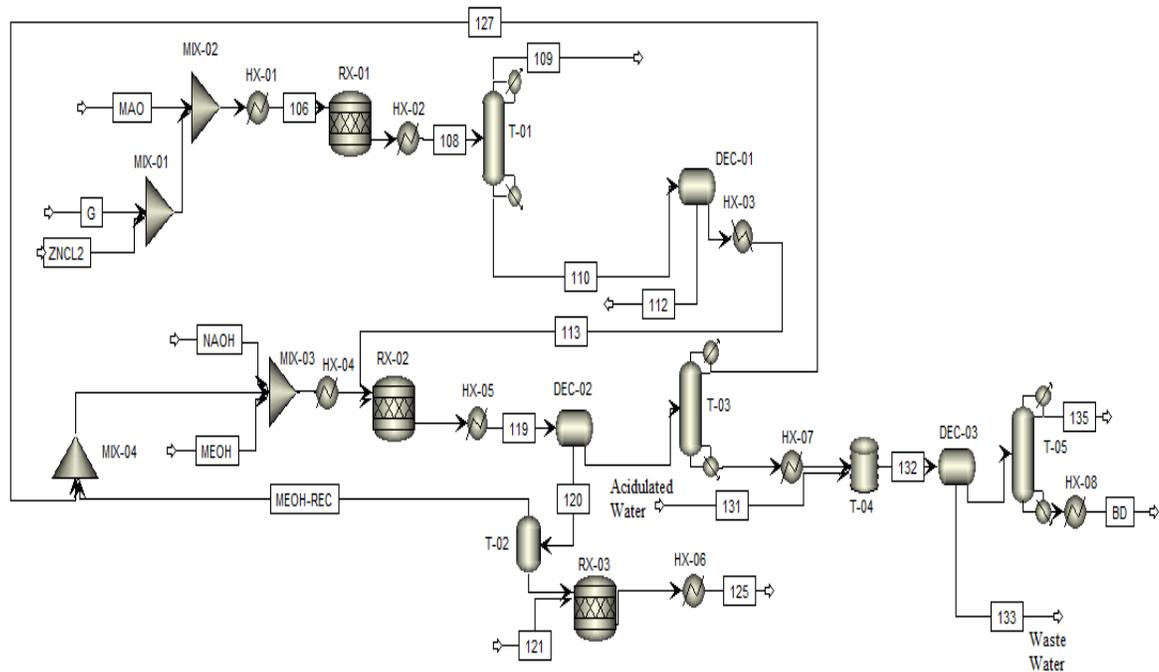
En la Tabla 10 se observa que el biodiesel obtenido cumple con los requisitos de la ASTM respecto al Glicerol libre pero no cumple los requisitos de Viscosidad cinemática, Número de cetano y Glicerol total. En lo concerniente a la EN cumple con el Contenido de agua, Contenido de ésteres y Contenido de metanol; en tanto que no cumple con la Densidad, Contenido de metil éster de ácido linolénico, Contenido de triglicéridos y Contenido de metales alcalinos. A pesar de que el MAO de *C. vulgaris* ha sido procesado y purificado de manera completa éste no cumple con la mayoría de las especificaciones tanto de la ASTM como de la EN.

Para el desarrollo de la estrategia de integración se utilizó el *software* Aspen HX-Net 2006.5TM evaluando los procesos de enfriamiento y calentamiento en las etapas de esterificación, transesterificación, separación y purificación.

3.4. Caso 4: Producción de biodiesel a partir de microalga *C. vulgaris* mediante pretratamiento con $ZnCl_2$ y transesterificación (básica) con metanol.

Para el desarrollo de este caso de estudio se utilizó la misma base de cálculo mencionada: 280,000 kg/día de MAO de *C. vulgaris* con 10 % en base másica de FFA's. El esquema es presentado en la Figura 34 y la información detallada del proceso se presenta en el Anexo E.

Figura 34 Diagrama de proceso considerando pretratamiento con $ZnCl_2$ y transesterificación con metanol



Fuente: El autor

En este caso de estudio se trabajó con un MAO de alto contenido de FFA's (10 % en base másica). Para una mejor simulación en Aspen PlusTM se utilizaron dos paquetes para predicción de propiedades: RK-Soave en los equipos de separación líquido-líquido con el fin de predecir los equilibrios de fases de manera adecuada y

NRTL para el resto de los equipos utilizados como intercambiadores de calor, reactores, mezcladores, torres de destilación, equipos de *flasheo*, entre otros.

En este proceso se incluyó una etapa de pretratamiento para reducir la acidez por debajo del 2 % en base másica de la corriente de MAO y así evitar la indeseable formación de jabones en la posterior etapa de transesterificación básica con metanol. Dicho pretratamiento consiste en someter una corriente de 3,205 kg/día de glicerol junto con los 28,000 kg/día de FFA's presentes en el MAO de *C. vulgaris* en presencia de $ZnCl_2$ (1 % masa respecto los FFA's) a temperaturas cercanas a los 200°C en el reactor RX-01 para formar los correspondientes TG's y agua (Van Gerpen *et al.*, 2004). De esta manera se aumenta la alcalinidad del aceite y se cuenta con una forma de trabajar con aceites con altos índices de acidez. Además, al utilizar glicerol se disminuyen los problemas asociados a la saturación del mercado del mismo al darle uso en el mismo proceso de producción de biocombustibles.

Como se había mencionado anteriormente, la presencia de agua en los productos obtenidos acarrea diversas dificultades técnicas en la reacción de transesterificación. Por esta razón se envió la corriente 108 a un equipo para separación por destilación instantánea (*flashing*) lográndose una remoción del 100 % (masa) del agua. Debido a que la temperatura de operación del equipo es elevada, es necesario enfriar la corriente de salida con un intercambiador de calor (HX-03) hasta obtener una corriente de salida a aproximadamente 60°C antes de ingresar al reactor de transesterificación (RX-02). La reacción de transesterificación es llevada a cabo a 60°C, con metanol en una relación molar 6:1 respecto a los TG's en presencia de NaOH (1 % masa respecto a los TG's). Luego de la transesterificación los productos son enviados a una etapa de decantación (DEC-02) para separar la fase pesada (rica en glicerol) de la ligera (rica en metilésteres). En esta etapa se obtiene la corriente 120 la cual trae consigo el 81.9 % del metanol presente en la corriente 119. La corriente 120 es

enviada a una etapa de *flasheo* (T-02) en la cual se recuperan 25,354.3 kg/día de metanol que son recirculados al proceso para disminuir el consumo de materias primas. El glicerol obtenido luego del *flasheo* es neutralizado con solución de ácido sulfúrico. La corriente 125 obtenida es de 37,479.3 kg/día con una concentración del 79.2 % de glicerol.

La corriente rica en biodiesel obtenida en el DEC-02 es enviada a la torre T-03 donde se remueve el 99.3 % (masa) del metanol. La corriente 127 así obtenida con un flujo de 5,924.8 kg/día es recirculada al proceso.

Posteriormente la corriente de biodiesel es lavada con agua acidulada caliente en el tanque T-04 y enviada a una etapa de decantación (DEC-03). En la etapa de decantación se separa la mayor parte del agua acidulada, catalizador y otras impurezas. Luego de la decantación la corriente se somete a una etapa final de destilación (T-05) donde en 6 etapas y una relación de reflujo de 2.0 se separan las impurezas y se obtiene una corriente rica en biodiesel de 283,660.9 kg/día y 96.5 % (masa).

En la Tabla 11 se pueden observar las condiciones de la corriente de biodiesel obtenida en el Caso de Estudio 4.

Tabla 11 Condiciones del biodiesel obtenido en el Caso de Estudio 4.

	ASTM	EN	Caso 4
Viscosidad cinemática @40°C, (cSt)	1.9 - 6.0	3.5-5.0	7.1
Número de cetano	47 mín.	51 mín.	44.6
Glicerol libre, % masa	0.020 máx.		0
Glicerol total, % masa	0.240 máx.		0.3
Punto de nube, °C	Reporte	-	-0.1
Densidad @15°C, kg/m ³	-	860-900	807.6
Contenido de agua, mg/kg	-	500 máx.	0
Metil éster de ácido linolénico, %masa	-	12 máx.	26.1

Contenido de ésteres, %masa	-	96.5	96.5
Contenido de metanol, %masa	-	0.2 máx.	0
Contenido de triglicéridos, %masa	-	0.2 máx.	2.9
Metales alcalinos (Na+K), mg/kg	-	5 máx.	0

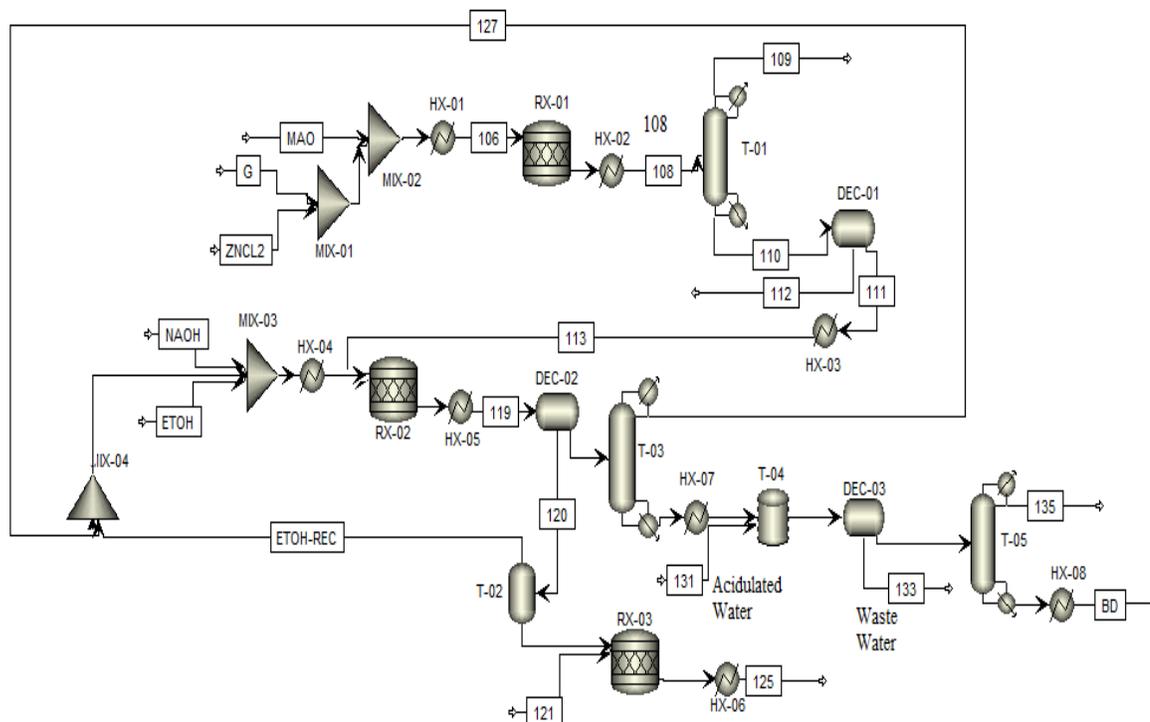
Fuente: El autor

En la Tabla 11 se observa que el biodiesel obtenido cumple con los requisitos de la ASTM respecto al Glicerol libre pero no cumple los requisitos de Viscosidad cinemática, Número de cetano y Glicerol total. En lo concerniente a la EN cumple con el Contenido de agua, Contenido de ésteres, Contenido de metanol y Contenido de metales alcalinos; en tanto que no cumple con la Densidad, Contenido de metil éster de ácido linolénico y Contenido de triglicéridos. A diferencia del Caso anterior, el biodiesel obtenido en esta oportunidad sí cumple con el Contenido de metales alcalinos debido a que al realizar el pretratamiento con $ZnCl_2$ se está evitando la inclusión en el proceso de NaOH para neutralizar el ácido sulfúrico utilizado en la esterificación. Sin embargo, el resto de especificaciones poseen valores muy similares.

3.5. Caso 5: Producción de biodiesel a partir de microalga *C. vulgaris* mediante pretratamiento con $ZnCl_2$ y transesterificación (básica) con etanol.

Al igual que en el caso de estudio anterior, se simuló el procesamiento de 280,000 kg/día de MAO *C. vulgaris* con presencia de 10 % (base másica) de FFA's para la obtención de biodiesel. Sin embargo, en este caso se evaluó la alternativa de utilizar etanol como el alcohol de trabajo debido a la posibilidad de integración de procesos ya que a partir del MAB es posible obtener bioetanol. En la figura 35 se presenta el esquema de proceso. La información detallada del proceso es presentada en el Anexo E.

Figura 35 Diagrama de proceso considerando pretratamiento con $ZnCl_2$ y transesterificación con etanol



Fuente: El autor

En este caso de estudio se utilizaron nuevamente dos paquetes para predicción de propiedades: RK-Soave en los equipos de separación líquido-líquido con el fin de predecir los equilibrios de fases de manera adecuada y NRTL para el resto de los equipos utilizados como intercambiadores de calor, reactores, mezcladores, torres de destilación, equipos de *flasheo*, entre otros.

En este proceso se incluyó una etapa de pretratamiento con $ZnCl_2$ para reducir la acidez por debajo del 2 % en base másica de la corriente de MAO y así evitar la indeseable formación de jabones en la posterior etapa de transesterificación básica con etanol. Dicho pretratamiento consiste en someter una corriente de 3,205 kg/día de glicerol junto con los 28,000 kg/día de FFA's presentes en el MAO de *C. vulgaris* en presencia de $ZnCl_2$ (1 % masa respecto los FFA's) a

temperaturas cercanas a los 200°C en el reactor RX-01 para formar los correspondientes TG's y agua (Van Gerpen *et al.*, 2004).

Como se había mencionado anteriormente, la presencia de agua en los productos obtenidos acarrea diversas dificultades técnicas en la reacción de transesterificación. Por esta razón se envió la corriente 108 a un equipo para separación por destilación instantánea (*flashing*) lográndose una remoción del 100 % (masa) del agua. La corriente que sale por el fondo de la torre T-01 es enviada a una etapa de decantación (DEC-01) en la cual se remueve el 98.5 % del ZnCl₂ en la corriente 112. Posteriormente, se envía la corriente 113 de 281,337.2 kg/día de TG's al reactor RX-02 para llevar a cabo la reacción de transesterificación a 60°C, con etanol en una relación molar 6:1 respecto a los TG's en presencia de NaOH (1 % masa respecto a los TG's). Luego de la transesterificación los productos son enviados a una etapa de decantación (DEC-02) para separar la fase pesada (rica en glicerol) de la ligera (rica en etilésteres). Debido a que la afinidad existente entre el glicerol y el etanol no es tan fuerte como la que hay con el metanol, se logra separar sólo el 56.7 % del etanol presente en la corriente 119. La corriente 120 es enviada a una etapa de *flasheo* (T-02) en la cual se recuperan 24,439.1 kg/día de etanol que son recirculados al proceso para disminuir el consumo de materias primas. El glicerol obtenido luego del *flasheo* es neutralizado con solución de ácido sulfúrico. La corriente 125 obtenida es de 38,218.6 kg/día con una concentración del 77.5 % de glicerol.

La corriente rica en biodiesel obtenida en el DEC-02 es enviada a la torre T-03 donde se remueve el 98.6 % (masa) del etanol. La corriente 127 obtenida posee un flujo de 20,241.7 kg/día y es recirculada al proceso. Posteriormente la corriente de biodiesel es lavada con agua acidulada caliente en el tanque T-04 y enviada a una etapa de decantación (DEC-03). En la etapa de decantación se separa la mayor parte del agua acidulada, catalizador y otras impurezas. Luego de la decantación la corriente se somete a una etapa final de destilación (T-05) donde

en 6 etapas y con una relación de reflujo de 2.0 se separan las impurezas y se obtiene una corriente rica en biodiesel de 297,645.6 kg/día y 96.8 % (masa).

En la Tabla 12 se pueden observar las condiciones de la corriente de biodiesel obtenida en el Caso de Estudio 5.

Tabla 12 Condiciones del biodiesel obtenido en el Caso de Estudio 5.

	ASTM	EN	Caso 5
Viscosidad cinemática @40°C, (cSt)	1.9 - 6.0	3.5-5.0	11.7
Número de cetano	47 mín.	51 mín.	45.1
Glicerol libre, % masa	0.020 máx.		0
Glicerol total, % masa	0.240 máx.		0.3
Punto de nube, °C	Reporte	-	-0.2
Densidad @15°C, kg/m ³	-	860-900	958.1
Contenido de agua, mg/kg	-	500 máx.	0
Metil éster de ácido linolénico, %masa	-	12 máx.	26.1
Contenido de ésteres, %masa	-	96.5	96.8
Contenido de metanol, %masa	-	0.2 máx.	0
Contenido de triglicéridos, %masa	-	0.2 máx.	2.6
Metales alcalinos (Na+K), mg/kg	-	5 máx.	0

Fuente: El autor

En la tabla 12 se observa que el biodiesel obtenido cumple con los requisitos de la ASTM respecto al Glicerol libre pero no cumple los requisitos de Viscosidad cinemática, Número de cetano y Glicerol total. En lo concerniente a la EN cumple con el Contenido de agua, Contenido de ésteres, Contenido de metanol y Contenido de metales alcalinos; en tanto que no cumple con la Densidad y Contenido de triglicéridos. Cabe anotar que la especificación del Contenido de metil éster de ácido linolénico no aplica para este biodiesel ya que los alquilésteres de ácidos grasos son obtenidos a partir de la transesterificación con etanol. Al igual que el Caso anterior, el biodiesel obtenido en esta oportunidad sí cumple con

el Contenido de metales alcalinos debido a que al realizar el pretratamiento con $ZnCl_2$ se está evitando la inclusión en el proceso de NaOH para neutralizar el ácido sulfúrico utilizado en la esterificación. Sin embargo, el resto de especificaciones poseen valores muy similares.

Con el fin de poder establecer comparaciones entre las propiedades del biodiesel obtenido en cada uno de los Casos de Estudio se presenta a continuación la Tabla 13 donde se resume la información concerniente a los requisitos de la ASTM y de la EN.

Tabla 13 Comparación de las propiedades del biodiesel obtenido en cada uno de los Casos de Estudio realizados.

Propiedad	ASTM	EN	CASOS				
			1	2	3	4	5
Viscosidad cinemática @40°C, (cSt)	1.9 - 6.0	3.5-5.0	6.1	4.3	7.1	7.1	11.7
Número de cetano	47 mín.	51 mín	44.6	43.5	44.5	44.6	45.1
Glicerol libre, % masa	0.020 máx.		0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Glicerol total, % masa	0.240 máx.		0.3	10.5	0.3	0.3	0.3
Punto de nube, °C	Reporte	N/A	-0.1	1.1	-0.3	-0.1	-0.2
Densidad @15°C, kg/m ³	N/A	860-900	818.8	781.8	808.0	807.6	958.1
Contenido de agua, mg/kg	N/A	500 máx.	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Metil éster de ácido linolénico, %masa	N/A	12 máx.	26.1	25.4	26.1	26.1	26.1
Contenido de ésteres, %masa	N/A	96.5	96.6	94.2	96.5	96.5	96.8
Contenido de metanol, %masa	N/A	0.2 máx.	0.0	2.8	0.0	0.0	0.0
Contenido de triglicéridos, %masa	N/A	0.2 máx.	2.9	2.9	2.9	2.9	2.6
Metales alcalinos (Na+K), mg/kg	N/A	5 máx.	0.0	0.0	32.4	0.0	0.0

Fuente: El autor

4. INTEGRACIÓN DE PROCESOS

4.1. GENERALIDADES

La integración de procesos ofrece una metodología de trabajo que permite una fuerte interacción entre las unidades del proceso, los recursos y las corrientes, determinando unos objetivos de desempeño para el proceso y generando decisiones que permiten el alcance de esos objetivos. La integración de procesos involucra las siguientes actividades (El-Halwagi, 2006): Identificación de tareas, determinación de objetivos (*Targets*), generación de alternativas (Síntesis), selección de alternativas (Síntesis) y análisis de las alternativas seleccionadas.

La integración de procesos puede ser clasificada, principalmente, en integración másica y energética. La integración energética es una metodología sistemática que brinda un entendimiento fundamental sobre la utilización de la energía en el proceso y emplea este entendimiento en la determinación de estrategias óptimas de recuperación de energía. Así, las herramientas de integración permiten la reducción de estos requerimientos industriales generando una reducción significativa en el costo de operación en los procesos. El objetivo de los diseños de redes de intercambio de calor, es aprovechar las corrientes calientes y frías para transferir energía entre las corrientes del proceso en lugar de usar servicios industriales externos (El-Halwagi *et al.*, 2009). Por otro lado, la integración másica es una metodología que brinda un análisis de los flujos másicos globales del proceso e identifica los objetivos de desempeño y optimización para el redireccionamiento de especies a través del proceso. El análisis *pinch* para reciclo de material permite el diseño de estrategias de reciclo lo cual garantiza una mínima descarga de corrientes de desecho y una reducción en el uso de material fresco.

En esta etapa de la investigación, fueron analizados los casos de estudio de producción de biodiesel a partir de MAO mediante metodologías de integración energética para determinar aquellos con mejor potencial de aprovechamiento. Para cada caso simulado se seleccionaron los datos de las corrientes calientes y frías del proceso. Posteriormente, se utilizó el análisis *pinch* térmico (El-Halwagi, 2006) para realizar la integración energética y determinar los mínimos requerimientos de servicios externos de calentamiento y enfriamiento. Para el desarrollo de la técnica se definió un $\Delta T_{\min}=5^{\circ}\text{C}$.

Para seleccionar la mejor red de intercambio energético fueron analizados un caso base, en el cual se satisfacen los requerimientos energéticos con servicios externos, y tres casos de integración de la red de intercambiadores para cada una de las rutas de producción de biodiesel a partir de MAO. Para la selección de la ruta óptima se consideró como criterio la menor cantidad de servicios industriales requeridos. Con la anterior información se compararon los porcentajes de reducción de energía de cada diseño con respecto al caso base, y fue seleccionada la mejor opción de integración energética para cada ruta simulada.

4.2. INTEGRACIÓN ENERGÉTICA. CASO 1 (SECCIÓN 3.1)

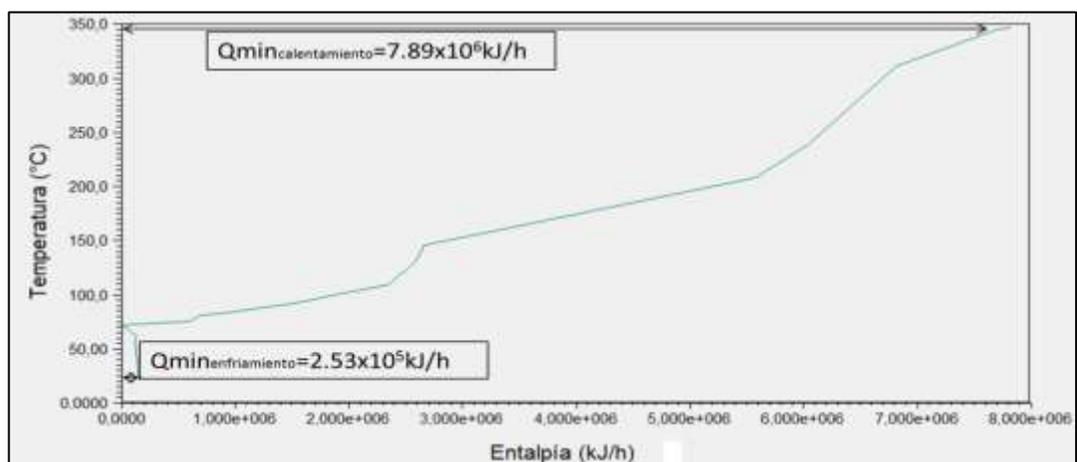
Las alternativas de integración energética mediante análisis *pinch* fueron analizadas para el Caso 1: Producción de biodiesel a partir del procesamiento de aceite de microalga *C. vulgaris* libre de FFA's a través de transesterificación con metanol en medio básico. La información de las corrientes frías y calientes del proceso global consideradas para la integración son mostradas en la Tabla 14. Para esto se usó el *software* Aspen HX-NETTM. La Gran Curva Compuesta (GCC) fue generada usando un $\Delta T_{\min}=5^{\circ}\text{C}$ y se identificó el punto *pinch* ($76-71^{\circ}\text{C}$). La GCC se ilustra en la Figura 36 y mostró los requerimientos mínimos para servicios de calentamiento y enfriamiento (7.89×10^6 kJ/h y 2.5×10^5 kJ/h, respectivamente).

Tabla 14 Corrientes frías y calientes para la integración – Caso 1 (Sección 3.1)

Corrientes calientes	T entrada [°C]	T salida [°C]	Entalpia [kJ/h]	Flujo [kg/h]
H1	60.0	30.0	4.09×10^5	1.44×10^4
H2	346.9	25.0	8.10×10^6	1.16×10^4
H3	145.4	93.8	4.02×10^4	2.04×10^1
Corrientes frías	T entrada [°C]	T salida [°C]	Entalpia [kJ/h]	Flujo [kg/h]
C1	25.0	95.0	1.49×10^6	2.57×10^3
C2	25.0	60.0	6.03×10^5	1.16×10^4
C3	29.1	60.0	2.67×10^5	2.77×10^3
C4	145.4	346.9	8.82×10^6	1.52×10^4
C5	80.6	207.7	5.00×10^6	1.35×10^4

Fuente: El autor

Figura 36 Grand composite curve (GCC) para el Caso 1



Fuente: El autor

Posteriormente, se diseñó la Red de Intercambio de Calor (HEN) para la integración energética del proceso. En el Anexo F se presenta la alternativa seleccionada de acuerdo a sus características de intercambio de calor.

La HEN propuesta permitirá una reducción de servicios industriales de calentamiento del 46.7 % y de enfriamiento del 88.3 % de acuerdo a la ecuación (9) y a los datos suministrados en la Tabla 15. Sin embargo, el diseño de la HEN requiere un mayor número de intercambiadores de calor (7 nuevos equipos), lo que puede generar un incremento en el costo de capital. Así, la selección final de una HEN debe ser apoyada en análisis económico de las alternativas.

$$\%Reducción = \frac{\text{Caso Base} - \text{HEN propuesta}}{\text{Caso Base}} \times 100 \% \quad (9)$$

Tabla 15 Comparación de alternativas de integración – Caso 1

Requerimientos	Caso Base (Sin Integración)	HEN Propuesta (Integrado)
Calentamiento [kJ/h]	1.62×10^7	8.63×10^6
Enfriamiento [kJ/h]	8.55×10^6	9.99×10^5
Número de Unidades	8	15

Fuente: El autor

4.3. INTEGRACIÓN ENERGÉTICA. CASO 2 (SECCIÓN 3.2)^{‡‡}

Las metodologías de integración de procesos fueron aplicadas al caso presentado en la sección 3.2. donde se trabajó el Caso de Estudio 2: Evaluación de las etapas de reacción para la obtención de biodiesel: esterificación y transesterificación

^{‡‡} Basado en: **Sánchez, E.**, Ojeda, K., El-Halwagi, M., Kafarov, V. *Biodiesel from microalgae oil production in two sequential esterification/transesterification reactors: pinch analysis of heat integration.* **Chemical Engineering Journal** - doi:10.1016/j.cej.2011.07.001

Para el proceso propuesto fueron analizadas las posibilidades de integración basado en las corrientes frías y calientes del proceso. La Tabla 16 muestra las corrientes consideradas para la integración energética. Los mínimos requerimientos energéticos fueron calculados mediante análisis *pinch* con ayuda del *software* Aspen HX-Net 2006.5TM.

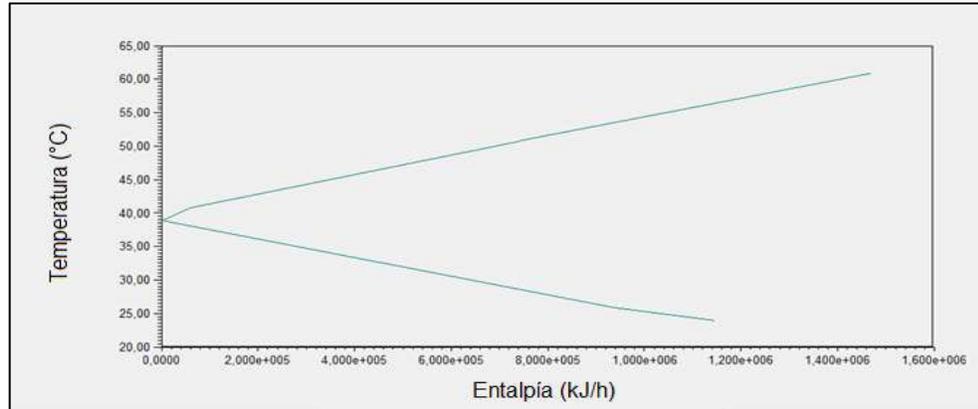
Tabla 16 Corrientes frías y calientes para la integración – Caso 2 (Sección 3.2)

Corrientes calientes	T entrada [°C]	T salida [°C]	Entalpia [kJ/h]	Flujo [kg/h]
H1	40.0	25.0	1.38x10 ⁶	1.06x10 ⁴
H2	40.0	25.0	1.43x10 ⁵	1.28x10 ³
H3	40.0	25.0	5.25x10 ⁴	1.31x10 ³
Corrientes frías	T entrada [°C]	T salida [°C]	Entalpia [kJ/h]	Flujo [kg/h]
C1	25.0	50.0	1.86x10 ⁴	1.82x10 ²
C2	25.0	49.9	6.58x10 ⁵	1.17x10 ⁴
C3	25.0	60.0	1.99x10 ⁵	1.34x10 ³
C4	40.0	59.9	7.13x10 ⁵	1.05x10 ⁴
C5	50.0	60.0	3.06x10 ⁵	—

Fuente: El autor

La Gran Curva Compuesta (GCC) fue generada usando un $\Delta T_{\min}=2^{\circ}\text{C}$ y se identificó el punto *pinch* (40-38°C)(Figura 37). Los requerimientos mínimos para servicios de calentamiento y enfriamiento fueron 1.46x10⁶ kJ/h y 1.14x10⁶ kJ/h, respectivamente.

Figura 37. Grand composite curve (GCC) para el Caso 2



Fuente: El autor

A pesar que en el proceso simulado no se consideraron las posteriores etapas de purificación, el establecimiento de una red de intercambio de calor minimizaría los requerimientos de servicios industriales para la refrigeración y el calentamiento en 11.3 % y 13.3 %, respectivamente, comparado con el esquema sin integración (Tabla 17).

Tabla 17 Comparación de alternativas de integración – Caso 2

Requerimientos	Caso Base (Sin Integración)
Calentamiento [kJ/h]	1.46×10^6
Enfriamiento [kJ/h]	1.14×10^6

Fuente: El autor

4.4. INTEGRACIÓN ENERGÉTICA. CASO 3 (SECCIÓN 3.3)

Las alternativas de integración energética mediante análisis *pinch* fueron analizadas para el Caso de Estudio 3: Producción de biodiesel a partir de

microalga *C. vulgaris* mediante esterificación (ácida) y transesterificación (básica) con metanol.

La información de las corrientes frías y calientes del proceso global consideradas para la integración son mostradas en la Tabla 18. La Gran Curva Compuesta (GCC) es presentada en la Figura 38 y se identificó el punto *pinch* (139-134°C). Los requerimientos mínimos para servicios de calentamiento y enfriamiento fueron 1.82×10^6 kJ/h y 1.67×10^6 kJ/h, respectivamente.

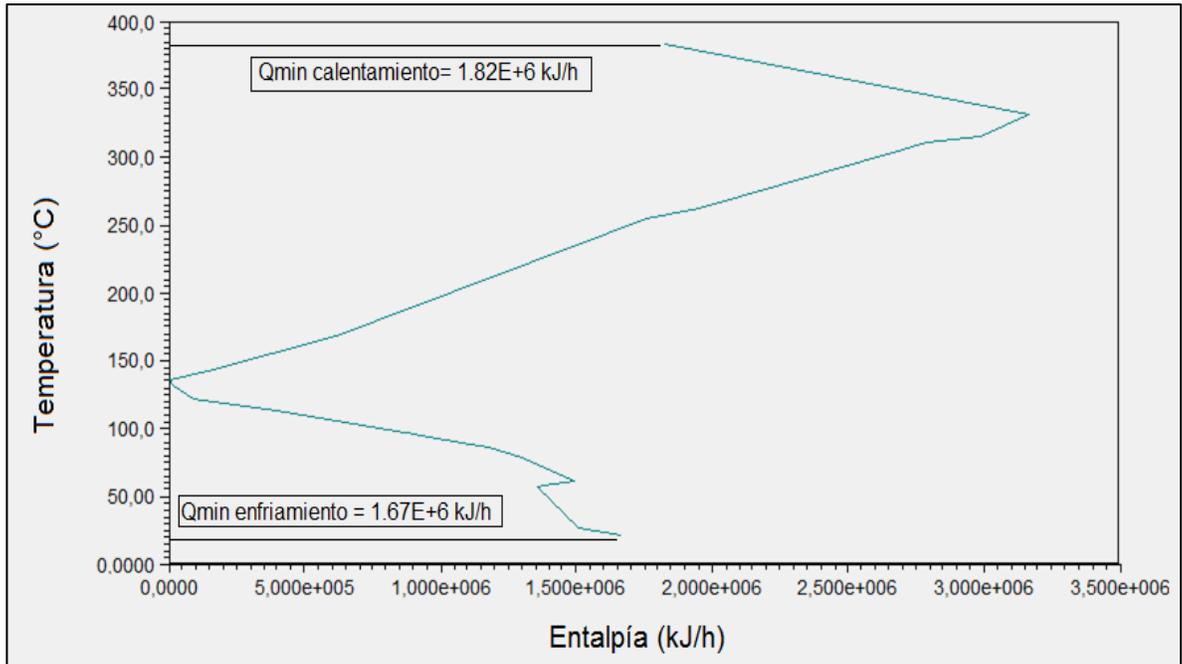
Tabla 18 Corrientes frías y calientes para la integración – Caso 3 (Sección 3.3)

Corrientes calientes	T entrada [°C]	T salida [°C]	Entalpia [kJ/h]	Flujo [kg/h]
H1	386.5	25.0	7.55×10^6	8.46×10^3
H2	60.0	30.0	5.91×10^5	1.03×10^4
H3	313.7	60.0	4.95×10^6	8.50×10^3
H4	60.0	25.0	5.96×10^5	9.74×10^3
H5	308.9	113.7	2.20×10^5	2.36×10^2
H6	100.2	81.9	9.49×10^4	3.02×10^2
Corrientes frías	T entrada [°C]	T salida [°C]	Entalpia [kJ/h]	Flujo [kg/h]
C1	25.0	95.0	8.54×10^5	1.47×10^3
C2	25.0	60.0	2.32×10^5	1.74×10^3
C3	25.0	60.0	6.84×10^5	8.60×10^3
C4	25.0	60.0	6.06×10^5	9.74×10^3
C5	120.5	329.6	6.63×10^6	1.10×10^4
C6	134.1	313.7	5.04×10^6	1.12×10^4
C7	95.0	112.0	9.13×10^4	-

Fuente: El autor

Posteriormente, se diseñó la Red de Intercambio de Calor (HEN) para la integración energética del proceso. En el Anexo F se presenta la alternativa seleccionada de acuerdo a sus características de intercambio de calor.

Figura 38 Grand composite curve (GCC) para el Caso 3



Fuente: El autor

La HEN propuesta permitirá una reducción de servicios industriales de calentamiento del 85 % y de enfriamiento del 67 % (Tabla 19). Sin embargo, el diseño de la HEN requiere un mayor número de intercambiadores de calor por lo que la selección final debe ser apoyada en análisis económico de las alternativas.

Tabla 19 Comparación de alternativas de integración – Caso 3

Requerimientos	Caso Base (Sin Integración)	HEN Propuesta (Integrado)
Calentamiento [kJ/h]	1.42×10^7	2.08×10^6
Enfriamiento [kJ/h]	5.85×10^6	1.92×10^6
Número de Unidades	11	20

Fuente: El autor

4.5. INTEGRACIÓN ENERGÉTICA. CASO 4 (SECCIÓN 3.4)

Las alternativas de integración energética mediante análisis *pinch* fueron analizadas para el Caso 4: Producción de biodiesel a partir de microalga *C. vulgaris* mediante pretratamiento con $ZnCl_2$ y transesterificación (básica) con metanol.

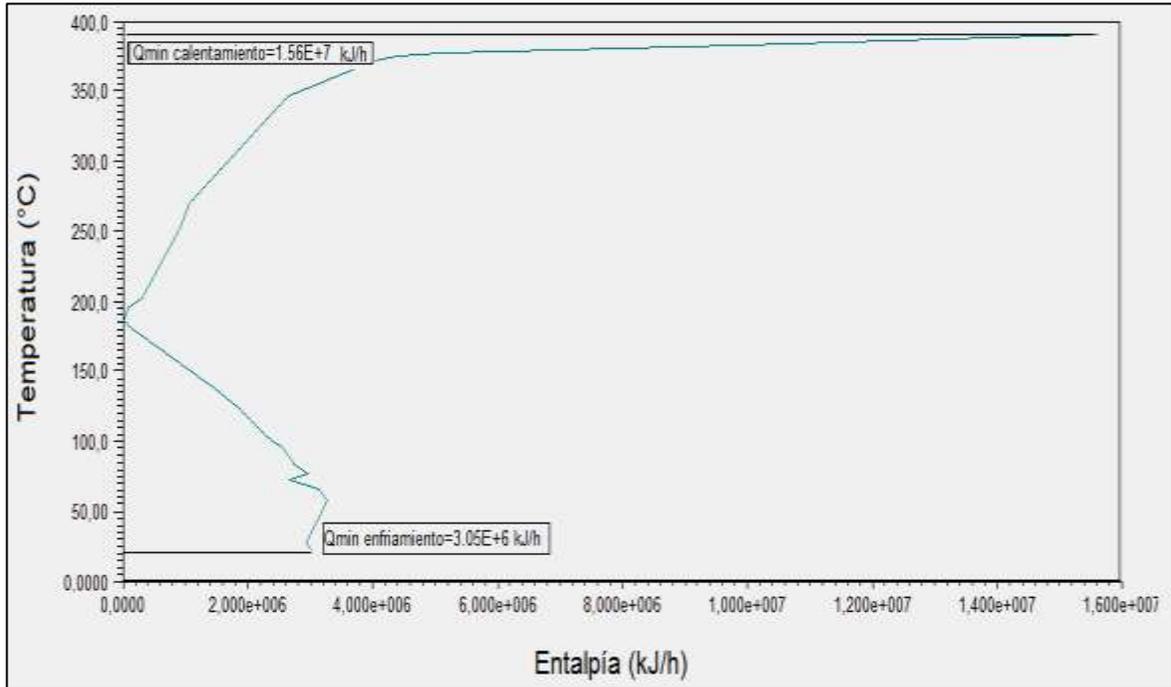
La información de las corrientes frías y calientes del proceso global consideradas para la integración son mostradas en la Tabla 20. La Gran Curva Compuesta (GCC) (Fig. 39) permitió identificar el punto *pinch* (189-184°C) y los requerimientos mínimos para servicios de calentamiento y enfriamiento (1.56×10^7 kJ/h y 3.05×10^6 kJ/h, respectivamente).

Tabla 20 Corrientes frías y calientes para la integración – Caso 4 (Sección 3.4)

Corrientes calientes	T entrada [°C]	T salida [°C]	Entalpia [kJ/h]	Flujo [kg/h]
H1	60.0	30.0	1.36×10^5	1.40×10^4
H2	375.2	25.0	8.74×10^6	1.10×10^4
H3	98.0	60.0	1.00×10^6	1.16×10^4
H4	200.0	98.0	2.34×10^6	1.17×10^4
H5	270.9	68.9	1.97×10^6	1.86×10^2
H6	184.3	100.1	7.04×10^4	2.85×10^1
Corrientes frías	T entrada [°C]	T salida [°C]	Entalpia [kJ/h]	Flujo [kg/h]
C1	25.0	95.0	1.27×10^6	2.20×10^3
C2	25.0	200.0	3.91×10^6	1.17×10^4
C3	25.0	60.0	2.95×10^5	2.43×10^3
C4	374.5	388.4	1.11×10^7	5.01×10^4
C5	184.3	375.2	1.02×10^7	1.68×10^4

Fuente: El autor

Figura 39 Grand composite curve (GCC) para el Caso 4



Fuente: El autor

Posteriormente, se diseñó la Red de Intercambio de Calor (HEN) para la integración energética del proceso. En el Anexo F se presenta la alternativa seleccionada de acuerdo a sus características de intercambio de calor. La HEN propuesta permitirá una reducción de servicios industriales de calentamiento del 32.0 % y de enfriamiento del 56.9 % (Tabla 21).

Tabla 21 Comparación de alternativas de integración – Caso 4

Requerimientos	Caso Base (Sin Integración)	HEN Propuesta (Integrado)
Calentamiento [kJ/h]	2.68×10^7	1.48×10^7
Enfriamiento [kJ/h]	1.43×10^7	2.24×10^6
Número de Unidades	11	21

Fuente: El autor

4.6. INTEGRACIÓN ENERGÉTICA. CASO 5 (SECCIÓN 3.5)

De igual manera, se aplicó el análisis *pinch* para el Caso 5: Producción de biodiesel a partir de microalga *C. vulgaris* mediante pretratamiento con $ZnCl_2$ y transesterificación (básica) con etanol.

La información de las corrientes frías y calientes del proceso global consideradas para la integración son mostradas en la Tabla 22. Mediante la Gran Curva Compuesta (GCC) se identificó el punto *pinch* (370-365°C) y los requerimientos mínimos para servicios de calentamiento y enfriamiento (1.08×10^7 kJ/h y 8.53×10^6 kJ/h, respectivamente) (Fig. 40).

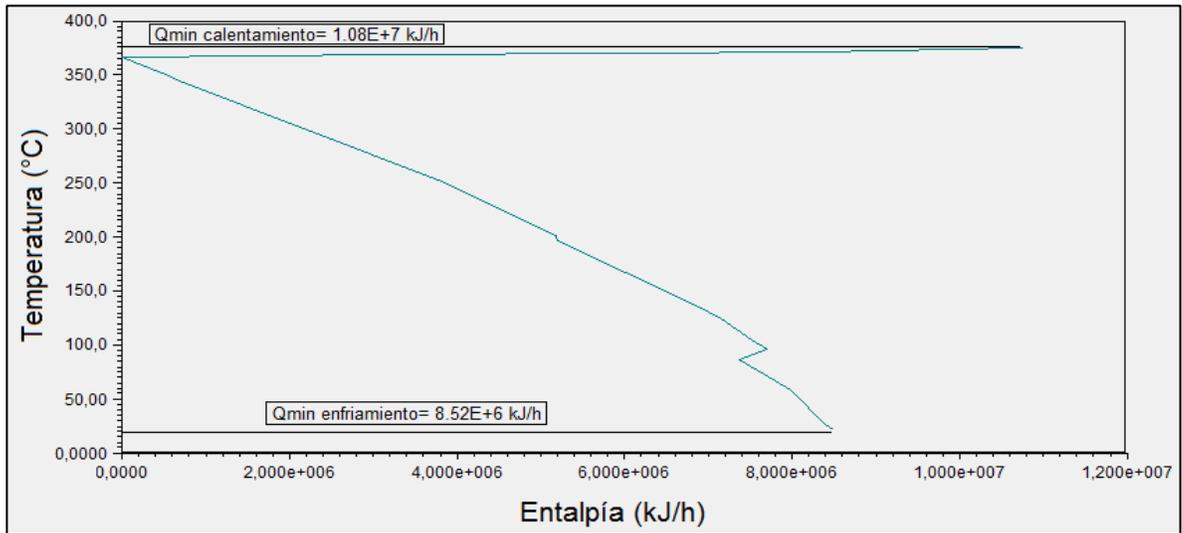
Tabla 22. Corrientes frías y calientes para la integración – Caso 5 (Sección 3.5)

Corrientes calientes	T entrada [°C]	T salida [°C]	Entalpia [kJ/h]	Flujo [kg/h]
H1	98.0	60.0	9.42×10^5	1.17×10^4
H2	200.0	98.0	2.19×10^6	1.16×10^4
H3	371.6	25.0	9.64×10^6	1.19×10^4
H4	60.0	30.0	7.62×10^5	1.50×10^4
H5	363.8	349.8	9.00×10^3	3.13×10^1

Corrientes frías	T entrada [°C]	T salida [°C]	Entalpia [kJ/h]	Flujo [kg/h]
C1	25.0	95.0	9.55×10^5	2.24×10^3
C2	25.0	60.0	3.46×10^5	3.52×10^3
C3	25.0	200.0	3.65×10^6	1.16×10^4
C4	364.8	372.6	1.08×10^7	5.60×10^4

Fuente: El autor

Figura 40 Grand composite curve (GCC) para el Caso 5



Fuente: El autor

Posteriormente, se diseñó la Red de Intercambio de Calor (HEN) para la integración energética del proceso. En el Anexo F se presenta la alternativa seleccionada de acuerdo a sus características de intercambio de calor. La HEN propuesta permitirá una reducción de servicios industriales de calentamiento del 31.6 % y de enfriamiento del 37.9 % (Tabla 23).

Tabla 23 Comparación de alternativas de integración – Caso 5

Requerimientos	Caso Base (Sin Integración)	HEN Propuesta (Integrado)
Calentamiento [kJ/h]	1.58×10^7	1.08×10^7
Enfriamiento [kJ/h]	1.35×10^7	8.584×10^6
Número de Unidades	9	12

Fuente: El autor

En el Anexo G se encuentra la comparación de los requerimientos energéticos de los cinco Casos de Estudio junto con el número de equipos de necesarios.

5. RUTA PROPUESTA

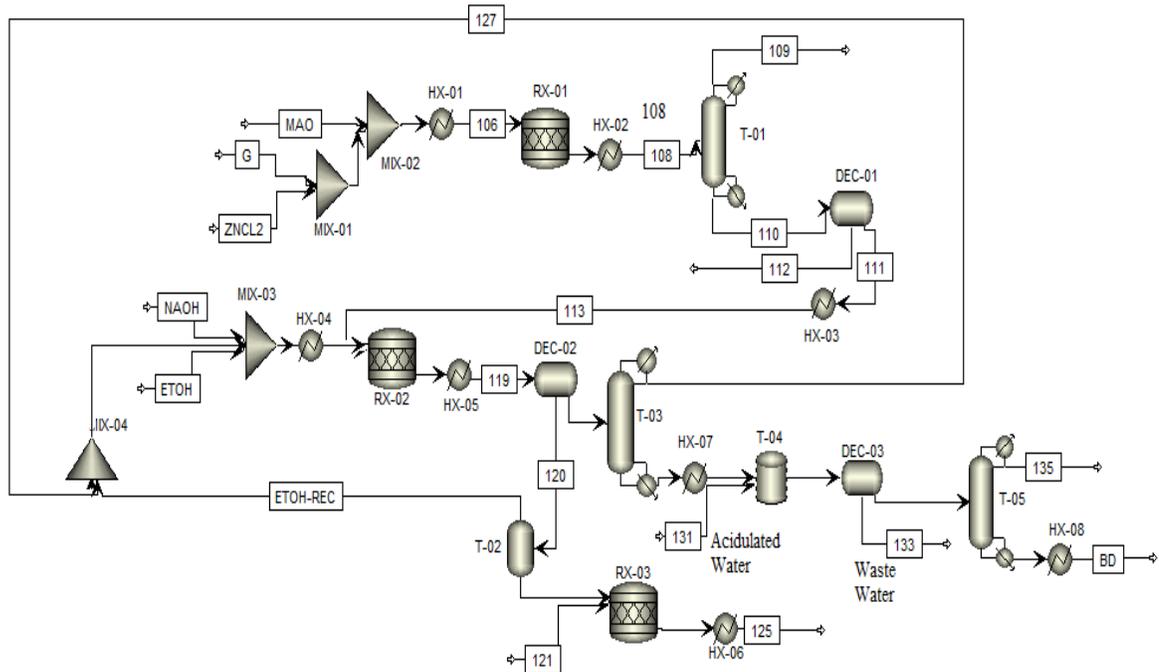
La integración de procesos es un enfoque holístico del diseño y operación de procesos que hace énfasis en la unidad del proceso (El-Halwagi, 1997). La integración de procesos aplicada a la ruta escogida busca reducir los requerimientos energéticos y másicos provenientes de fuentes externas sustituyéndolos con las corrientes mismas del proceso.

Luego de realizar diversos Casos de Estudio para la producción de biocombustibles se escogió una ruta de producción debido al potencial de integración encontrado en ella para su producción a gran escala a partir de microalgas. De esta manera se seleccionó la ruta de aprovechamiento integral de microalgas basado en el uso de la biomasa de microalga para la obtención de bioetanol y su posterior uso en el proceso de producción de biodiesel a partir de microalgas con pretratamiento del MAO con $ZnCl_2$ (Figura 41).

El MAB obtenido luego de la extracción de los lípidos puede ser transformado en bioetanol a través de tecnología de sacarificación y co-fermentación simultáneas. Debido a la ausencia de lignina en la microalga, la dificultad en procesos posteriores de fermentación se ve disminuida con la utilización de un pretratamiento para la biomasa que permita realizar una degradación preliminar de hemicelulosa a xilosa y su posterior co-fermentación. A pesar de que no hay presencia de lignina se sugiere realizar un pretratamiento como agua líquida caliente o solventes orgánicos que permitan la degradación de la hemicelulosa presente y para los cuales han sido reportados por Hamelinck *et al.* (2005) y Mosier *et al.* (2005) degradaciones de hemicelulosa superiores al 80 %. En el caso del uso de solventes orgánicos, el etanol podría ser usado por sus posibilidades adicionales de reutilización del producto en la etapa de pretratamiento. Sin embargo el uso de solventes orgánicos requiere la posterior recuperación del

solvente, generando consumos energéticos adicionales, evidenciando una vez más la necesidad de implementación de alternativas de integración de procesos.

Figura 41 Proceso seleccionado para la obtención de biodiesel a partir de MAO.



Fuente: El autor

Para la producción de etanol a partir de biomasa, la tecnología de Sacarificación y Co-Fermentación Simultánea (SSCF) es, según Hamelinck *et al.* (2005), una de las tecnologías de mayor potencial ya que combina la hidrólisis enzimática con la fermentación de hexosas y pentosas en una etapa de reacción. Esto reduce el número de reactores involucrados y evita el problema de producción de compuestos inhibitorios asociados con las enzimas. En el caso del MAB dicha tecnología podría ser usada posterior a una etapa de pretratamiento utilizando Enzima celulasa 15 FPU/g celulosa - *Z. mobilis*. En estos casos se considera *Z. mobilis* recombinante. El modelo de este proceso de SSCF está basado en el diseño tecnológico propuesto por Wooley *et al.* (1999), el cual presenta la utilización de este microorganismo con una conversión de glucosa a etanol de 92

% y una conversión de xilosa a etanol del 85 %. La corriente de producto, después de realizada la fermentación, requiere posteriores etapas de purificación en las cuales se logre deshidratar la solución de etanol. Una forma bien conocida para lograr este fin es el uso de tamices moleculares. El proceso mencionado permitiría una producción aproximada de 145,416 kg/día de etanol obtenido a partir de 840,000 kg/día de MAB. Dicho etanol podría ser utilizado, por ejemplo, en el Caso de Estudio 5 en el cual se utiliza una corriente de aproximadamente 92,000 kg/día de etanol para llevar a cabo la reacción de transesterificación.

Debido a que las tecnologías de conversión de microalgas en biocombustibles no están maduras tecnológicamente, el uso de síntesis de procesos representa una importante herramienta en el diseño de configuraciones con mejores características tecno-económicas y ambientales. La síntesis de procesos está orientada a la generación de diferentes configuraciones que pueden llegar a ser alternativas viables para la producción de un determinado producto. Durante la generación de esquemas de procesos como el presentado en esta tesis, se establecen las relaciones necesarias entre las unidades de operación y el proceso lo cual permite plantear esquemas productivos e identificar las características o limitantes tecnológicas en su procesamiento.

6. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

6.1. CONCLUSIONES GENERALES DE LA INVESTIGACIÓN

En los años recientes se ha experimentado un auge en la comunidad científica internacional por encontrar formas y fuentes más adecuadas de obtención de biocombustibles. Es una realidad que el uso de fuentes primarias de biomasa (aceite de palma africana, caña de azúcar, maíz, soya, entre otras) afecta notablemente la seguridad alimentaria mundial lo cual es un problema aún mayor que el suministro continuo de combustibles. En consecuencia, se han realizado esfuerzos por encontrar fuentes alternativas como los residuos lignocelulósicos y microalgas, entre otros, que permitan obtener de manera económica biocombustibles sin afectar el delicado equilibrio alimentario mundial.

En este trabajo se crearon más de 30 componentes hipotéticos para lograr una descripción más cercana a la realidad de los procesos de obtención de biocombustibles a partir de microalgas.

Anteriormente se habían reportado hasta cuatro componentes para simular el comportamiento de un aceite. En esta tesis se simuló aceite de la microalga *C. vulgaris* a través de nueve componentes creados especialmente para aumentar la confiabilidad en la simulación. Los resultados obtenidos muestran perfiles de alquilésteres más acordes con los TG's presentes en la realidad en el MAO de la *C. vulgaris*.

Los casos de estudio desarrollados permiten predecir con mayor grado de confiabilidad en la producción de biodiesel a partir de microalgas en contraste con cualquier análisis teórico realizado anteriormente. De esta manera se tiene un conocimiento más profundo de las limitaciones del MAO para la obtención de

biodiesel. Es así como se encontró que el biodiesel obtenido a partir de MAO de *C. vulgaris* satisface los requerimientos de la ASTM referente al Glicerol libre en los cinco Casos, la Viscosidad cinemática en sólo un Caso y el Número de Cetano y el Glicerol total en ningún Caso. Sin embargo, de acuerdo a la validación realizada en la sección 2.4 con aceites tradicionales se encontró que el Número de Cetano calculado del biodiesel obtenido a través de las simulaciones es ligeramente inferior al valor encontrado experimentalmente. Por esta razón el Número de Cetano determinado en los cinco Casos de Estudio es menor al límite inferior aceptado por la ASTM.

El Punto de nube, aunque no posee valores numéricos establecidos por la ASTM sí debe reportarse su valor en grados Celsius al consumidor. En cuatro de los Casos se obtuvo un Punto de nube por debajo de 0°C y sólo en el Caso 2 se obtuvo un Punto de nube superior a 0°C. Esta característica indica que el biodiesel proveniente de MAO de *C. vulgaris* puede funcionar adecuadamente en climas templados a tropicales sin necesidad de aditivos; y en climas fríos puede operar pero usando aditivos anticongelantes.

La Densidad del biodiesel obtenido (medida a 15°C) en cada uno de los cinco Casos no satisface los requerimientos de la EN ya que en los Casos 1 a 4 tiene un valor inferior a 860 kg/m³ y en el Caso 5 tiene un valor superior a 900 kg/m³. Se asocia este comportamiento al hecho de que los Casos 1 a 4 se trabajó con metanol y se obtuvieron metilésteres de ácidos grasos los cuales son de menor densidad y en el Caso 5 se trabajó con etanol y se obtuvieron, por ende, etilésteres de ácidos grasos los cuales son de mayor densidad.

El Contenido de agua se mantuvo por debajo del límite máximo permitido por la EN debido a que los Casos 1 y del 3 al 5 se realizó una etapa de secado de biodiesel en la que se removían las trazas de agua presentes en la corriente. En el

Caso 2 el biodiesel obtenido no fue sometido a etapas de purificación con agua acidulada, razón por la cual el biodiesel obtenido no tenía presencia de agua.

El Contenido de metiléster de ácido linolénico aplica para los Casos del 1 al 4 ya que en el Caso 5 se trabajó con etanol y no se obtuvo este compuesto. Así pues, debido a la alta concentración del ácido linolénico en el MAO de *C. vulgaris* (27 % en masa) el biodiesel obtenido en los cuatro Casos presentó valores muy superiores al límite máximo permitido por la EN (12 % máx.). Esto implica que el biodiesel del MAO de *C. vulgaris* presentará una menor estabilidad durante el almacenamiento ya que la elevada presencia de insaturaciones provenientes del metiléster de ácido linolénico crea un ambiente propicio para el ataque de moléculas de agua y aire, entre otras sustancias.

A través de estrategias de Integración de Procesos se establecieron redes de intercambio de calor que permiten disminuir los consumos de fuentes externas de energía a través del intercambio de calor entre corrientes frías y calientes en cada Caso de Estudio.

Con base en los resultados obtenidos en la Integración Energética se concluye que el Caso 3 tiene la mayor reducción de consumo energético (85.0 % y 67.0 % de servicios de calentamiento y enfriamiento, respectivamente). Sin embargo, el rendimiento de producción de biodiesel es el más bajo de todos los Casos (251,321.7 kg/día).

El Caso 5, por el contrario, a pesar de no tener los más altos valores de reducción de consumo energético (31.6 % y 37.9 % de servicios de calentamiento y enfriamiento, respectivamente), presenta el mayor rendimiento de producción de biodiesel (297,645.6 kg/día del biocombustible). Adicionalmente, el Caso 5 cuenta con la ventaja de poseer el mayor potencial de Integración de Procesos entre todos los Casos ya que el MAB puede ser transformado en etanol a través de

tecnologías de degradación de celulosa y hemicelulosa y obtener de esta manera una cantidad cercana a los 145,000 kg/día de etanol. Teniendo en cuenta que el consumo de etanol fresco en el Caso 5 puede llegar a ser de aproximadamente 92,000 kg/día (si no se contemplan recirculaciones), éste puede ser suministrado en su totalidad por el etanol obtenido a partir del MAB. Esta posibilidad de Integración junto con el alto rendimiento de producción de biodiesel permiten seleccionar el Caso 5 como la ruta más adecuada para la obtención de biodiesel a partir de MAO de *C. vulgaris* con presencia de FFA's.

Mediante los Casos de Estudio para la obtención de biocombustibles a partir de microalgas desarrollados se pueden obtener predicciones más confiables para posteriores estudios de factibilidad de producción de biocombustibles a gran escala. Así, los resultados de este trabajo podrán ser utilizados en el futuro como una propuesta de diseño para la implementación del proceso productivo a partir de esta materia prima alternativa.

6.2. RECOMENDACIONES PARA TRABAJO POSTERIOR

Ante la dificultad en el cumplimiento de todas las normas mínimas exigidas por la ASTM y por la EN en cuanto al biodiesel se plantea la necesidad de crear una metodología que permita establecer la topología de los procesos de transformación del aceite en función de su composición química.

El lavado del biodiesel es una etapa de vital importancia para la remoción de impurezas del mismo. Aunque se pueden implementar estrategias de integración de procesos es evidente la necesidad de encontrar formas de purificación que causen un menor impacto ambiental.

Adicionalmente, se identificó la necesidad de complementar las decisiones de diseño con análisis económicos y ambientales que no fueron considerados en esta tesis, pero que pueden brindar otros criterios de diseño para este tipo de procesos.

BIBLIOGRAFIA

ADAMS, W. *The Future of Sustainability: Rethinking Environment and Development in the Twenty-First Century*. Report of the IUCN Renowned Thinkers Meeting, Zurich, 2006, January 29-31.

AHMAD, A. YASIN, N. DEREK, C. LIM, J. *Microalgae as a sustainable energy source for biodiesel production: A review*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2011, 15: 584-593

ALBUQUERQUE, M.C.G., MACHADO, Y.L., TORRES, A.E.B., AZEVEDO, D.C.S., CAVALCANTE JR., C.L., FIRMIANO, L.R., PARENTE JR., E.J.S. *Properties of biodiesel oils formulated using different biomass sources and their blends*. Renewable Energy 2009, 34: 857–859.

ALPTEKIN, E., CANAKCI, M. *Determination of the density and the viscosities of biodiesel–diesel fuel blends*. Renewable Energy , 2008, 33: 2623–2630.

AMARO, H. GUEDES, A. MALCATA, A. *Advances and perspectives in using microalgae to produce biodiesel*. Applied Energy, 2011, 88: 3402-3410

ANTOLÍN, G., TINAUT, F.V., BRICEÑO, Y., CASTAÑO, V., PÉREZ, C., RAMÍREZ, A.I. *Optimisation of biodiesel production by sunflower oil transesterification*. Bioresource Technology, 2002, 83: 111–114.

ANTON M., *Utilization of life cycle assessment in evaluating the environmental impact of cultivation under greenhouse Mediterranean*, Ph.D. Thesis, Universitat Autònoma de Barcelona, Barcelona, Spain, 2004.

AVELLA, F., GALTIERI A, FIUMARA A. *Characteristics and utilization of vegetable derivatives as diesel fuels*. *Rivista Dei Combustibili* 1992; 46(6): 181–8.

AYRES, R., AYRES, L. *Accounting for resources, 2: the life cycle of materials*. 1 ed. Cheltenham, Reino Unido: Edward Elgar Publishing Limited, 1999. 381 p.

BABA, M. KIKUTA, F. SUZUKI, I. WATANABE, M. SHIRAIWA, Y. *Wavelength specificity of growth, photosynthesis, and hydrocarbon production in the oil-producing green alga *Botryococcus braunii**. *Bioresource Technology*, 2011.

BAGBY, M.O., B. FREEDMAN AND A.W. SCHWAB. *Seed Oils for Diesel Fuels: Sources and Properties*. ASAE Paper No. 87-1583. Amer. Soc. Agric. Engrs., St. Joseph, MI. 1987.

BASIRON, J. *Palm oil production through sustainable plantations*. *Eur. J. Lipid Science and Technology*, 2007. Vol. No 107: 289-295.

BENJUMEA, P., AGUDELO, J., AGUDELO, A., *Basic properties of palm oil biodiesel– diesel blends*. *Fuel* 2008, 87: 2069–2075

BERBEROGLU, H. GOMEZ, P. PILON, L. *Radiation characteristics of *Botryococcus braunii*, *Chlorococcum littorale*, and *Chlorella sp.* Used for CO₂ fixation and biofuel production*. *Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer*, 2009.

BERRÍOS, M., SILES, J., MARTÍN, M., MARTÍN, A. *A kinetic study of the esterification of free fatty acids (FFA) in sunflower oil*. *Fuel*, 86, 2007, 2383-2388.

BLANCO, A., MORENO, J. DEL CAMPO, J. RIVAS, J., GUERRERO, M. *Outdoor cultivation of lutein-rich cells of Muriellopsis sp. in open ponds*. Appl. Microbiol. Biotechnol. 2007, 73(6): 1259–1266.

BOROWITZKA, M. *Commercial production of microalgae: ponds, tanks, and fermenters*. Progress in Industrial Microbiology 1999, 35, 313–321.

BRENNAN, L., OWENDE, P. *Biofuels from microalgae—a review of technologies for production, processing, and extractions of biofuels and co-products*. Renewable and Sustainable Energy Reviews 2010, 14: 557–577.

CARDIM, A. Análisis del ciclo de vida de productos derivados del cemento – Aportaciones al análisis de los inventarios del ciclo de vida del cemento. Tesis de doctorado. Escola Tècnica Superior d'Enginyers de Camins, Canals i Ports de Barcelona, 2001.

CHEN, C. YEH, K. AISYAH, R. LEE, D. CHANG, J. *Cultivation, photobioreactor design and harvesting of microalgae for biodiesel production: A critical review*. Bioresource Technology, 2011, 102: 71-81.

CHEN, S. *Industrial biosystems engineering and biorefinery systems*. Chin. J. Biotech. 2008, 24(6): 940–945.

CHERUBINI, F. *The biorefinery concept: using biomass instead of oil for producing energy and chemicals*. Energy Conversion and Management, 2010, 51(7): 1412–1421.

CHITRA, P. VENKATACHALAM, P., SAMPATHRAJAN, A. *Optimisation of experimental conditions for biodiesel production from alkali-catalysed*

transesterification of Jatropha Caucus oil. Energy Sustain. Dev., 2005, 9(3): 13-18.

CHISTI, Y. *An unusual hydrocarbon*. J. Ramsay Soc., 1980, p. 27–28.

CHISTI, Y. *Biodiesel from microalgae beats bioethanol*. Trends in Biotech. 2008, 26, 3.

CHISTI, Y., *Biodiesel from microalgae*. Biotechnology Advances, 2007, 25, 294-306.

CONVERTI, A. CASAZZA, A. ORTIZ, E. PEREGO, P. BORGHI, M. *Effect of temperature and nitrogen concentration on the growth and lipid content of Nannochloropsis oculata and Chlorella vulgaris for biodiesel production*. Chemical Engineering and Processing, 2009: 48: 1146-1151.

CRABBE, E., NOLASCO-HIPOLITO, C., KOBAYASHI, G., SONOMOTO, K., ISHIZAKI, A. *Biodiesel production from crude palm oil and evaluation of butanol extraction and fuel properties*. Process Biochemistry 2001, 37: 65–71.

DEL CAMPO, J., GARCÍA-GONZÁLEZ, M., GUERRERO, M. *Outdoor cultivation of microalgae for carotenoid production: current state and perspectives*. Appl. Microbiol. Biotechnol. 2007, 74(6): 1163–1174.

DEMIRBAS, A. *Biodiesel from oilgae, biofixation of carbon dioxide by microalgae: A solution to pollution problems*. Applied Energy, 2011, 88: 3541-3547.

DEMIRBAS, A. *Biodiesel production from vegetable oils via catalytic and non-catalytic supercritical methanol transesterification methods*. Prog. Energy Combust. Sci. 2005;31(5–6):466–87

DEMIRBAS, A. *Progress and recent trends in biofuels*. Progress in Energy and Combustion Science, 2007, Volume 33, Issue 1, Pages 1-18.

DEMIRBAS, A. *Relationships derived from physical properties of vegetable oil and biodiesel fuels*. Fuel, 2008, 87: 1743–1748.

DINCER, I., ROSEN, M. *Exergy: Energy, Environment and Sustainable Development*. 1 ed. Oxford, Reino Unido: Elsevier. 2007.

DONGHUI, S., JINGJUAN, F., DINGJI, S. *Exploitation of oil-bearing microalgae for biodiesel*. Chinese Journal of Biotechnology, Volume 24, Issue 3, 2008

DOUŠKOVÁ, I. KAŠTÁNEK, F. MALÉTEROVÁ, Y. KAŠTÁNEK, P. DOUCHA, J. ZACHLEDER, V. *Utilization of distillery stillage for energy generation and concurrent production of valuable microalgal biomass in the sequence: Biogas-cogeneration-microalgae-products*. Conv. and Man. 2010, 606-611.

DU, W., XU, Y., LIU, D., ZENG, J. *Comparative study on lipase-catalyzed transformation of soybean oil for biodiesel production with different acyl acceptors*. J. Mol. Cat. B Enzymat 30, 2004, 125–129.

EL-HALWAGI, M., HARELL, D., SPRIGGS, D. *Targeting cogeneration and waste utilization through process integration*. Applied Energy. 2009, Vol 86 N° 6, p. 880-887.

EL-HALWAGI, M. *Process Integration. Process Systems Engineering*. A Series edited by George STEPHANOPOULOS and Efstratios PISTIKOUPOLUS. 2006, Volume 7. ELSEVIER Academic Press. 395 p.

ENCINAR, J.M., GONZALEZ, J.F., RODRIGUEZ-REINARES, A. *Biodiesel from used frying oil. Variables affecting the yields and characteristics of the biodiesel.* Industrial and Engineering Chemistry Research, 2005, 44: 5491–5499.

FEDEBIOCOMBUSTIBLES, *Cifras productivas para la industria del biodiesel y la palma.* Reporte 2011.

FELICE, D., De FAVERI, D., De ANDREIS, P., OTTONELLO, P. *Component distribution between light and heavy phases in biodiesel processes.* Ind. Eng. Chem. Res., 2008, 47:7862–7.

FOLLEGATTI-ROMERO, L., OLIVEIRA, M., BATISTA, E., COUTINHO, J., MEIRELLES, A. *Liquid–liquid equilibria for ethyl esters + ethanol + water systems: Experimental measurements and CPA EoS modeling.* Fuel 96, 2012, 327–334

FRANC, B., PINTO, F., PESSOA, F., ULLER, A. *Liquid-liquid equilibria for castor oil biodiesel + glycerol + alcohol.* J. Chem. Eng. Data. 54, 2009, 2359 – 2364.

FREEDMAN, B., PRYDE, E., MOUNTS, T. *Variables affecting the yields of fatty esters from transesterified vegetable oils.* JAOCS 1984, 61(10),1638-1643.

FREEDMAN, B., BUTTERFIELD, R., PRYDE, E., MOUNTS, T. *Transesterification kinetics of soybean oil.* JAOCS 1986, 63(10),1375-1380

FURUTA, S., MATSUHASHI, H., ARATA, K. *Biodiesel fuel production with solid superacid catalysis in fixed bed reactor under atmospheric pressure.* Catal. Commun. 5. 2004, 721–723.

GARCÍA, M. GONZALO, A. SÁNCHEZ, J. ARAUZO, J. PENA, J. *Prediction of normalized biodiesel properties by simulation of multiple feedstock blends*. Bioresour. Technol. 2010, 101: 4431–4439.

GLASL, H., POHL, P. *Fettsäuren und Lipide in farblosen Algen*. Z. Naturforsch. 29, 1974, 399-406.

GONZÁLEZ, L. CAÑIZARES, R. BAENA, S. *Efficiency of ammonia and phosphorus removal from a colombian agroindustrial wastewater by the microalgae *Chlorella vulgaris* and *Scenedesmus dimorphus**. Bioresource Technology, 1997, 60: 259-262

GOODRUM, J. *Volatility and boiling points of biodiesel from vegetable oils and tallow*. Bioenergy 22, 2002, 205–211.

GRYGLEWICZ, S. *Rapeseed oil methyl esters preparation using heterogeneous catalysts*. Bioresour. Technol. 70, 1999, 249–253.

GUO, Y., WEI, H., YANG, F., LI, D., FANG, W., LIN, R. *Study on volatility and flash point of the pseudo binary mixtures of sunflowerseed-based biodiesel + ethanol*. Journal of Hazardous Materials. 2009, 167: 625–629.

HAMA, S., YAMAJI, H., KAIEDA, M., ODA, M., KONDO, A., FUKUDA, H. *Effect of fatty acid membrane composition on whole-cell biocatalysts for biodiesel-fuel production*. Biochem Eng J 21, 2004, 155–160.

HAMELINCK, C., van HOOIJDONK, G., FAAIJ, A. *Ethanol from lignocellulosic biomass: techno-economic performance in short-, middle- and long-term* Original Research Article Biomass and Bioenergy, Volume 28, Issue 4, April 2005, Pages

384-410

HARUN, R. DAVIDSON, M. DOYLE, M. GOPIRAJ, R. DANQUAH, M. FORDE, G. *Technoeconomic analysis of an integrated microalgae photobioreactor, biodiesel and biogas production facility*. Biomass and Bioenergy, 2011, 35: 741-747.

HE, H., LI, H., CHEN, F. *Determination of vitamin B1 in seawater and microalgal fermentation media by high-performance liquid chromatography with fluorescence detection*. Anal. Bioanal. Chem. 2005, 383(5): 875–879.

HERNÁNDEZ, J. DE-BASHAN, L. BASHAN, Y. *Starvation enhances phosphorus removal from wastewater by the microalga *Chlorella* spp. co-immobilized with *Azospirillum brasilense**. Enzyme and Microbial Technology, 2006, 38: 190-198.

HERNÁNDEZ, J. DE-BASHAN, L. RODRIGUEZ, J. RODRIGUEZ, Y. BASHAN, Y. *Growth promotion of the freshwater microalga *Chlorella vulgaris* by the nitrogen-fixing, plant growth-promoting bacterium *Bacillus pumilus* from arid zone soils*. European Journal of Soil Biology, 2009, 45: 88-93.

HU, Q., SOMMERFELD, M., JARVIS, E., GHIRARDI, M., POSEWITZ, M., SEIBERT, M., DARZINS, A. *Microalgal triacylglycerols as feedstocks for biofuel production: perspectives and advances*. The Plant Journal. 2008, 54, 621-639.

HUANG, G. CHEN, F. WEI, D. ZHANG, X. CHEN, G. *Biodiesel production by microalgal biotechnology*. Applied Energy, 2010, 87: 38-46

IMAHARA, H., MINAMI, E., HARI, S., SAKA, S. *Thermal stability of biodiesel in super-critical methanol*. Fuel 2008; 87:1–6.

IRELAND, J., MCCORMICK R., YANOWITZ, J., WRIGHT, S. *Improving biodiesel emissions and fuel efficiency with fuel-specific engine calibration*. SAE technical paper series. Report n° 2009-01-0492. SAE International; 2009.

ISIGIGUR, A., KARAOSMONOGLU, F., AKSOY, H. *Methyl ester from safflower seed oil of Turkish origin as a biofuel for diesel engines*. *Appl Biochem Biotechnol* 45/46, 1994, 103–112.

JIANG, F. *Algae and their Biotechnological Potential*. Kluwer Academic Publishers: Dordrecht/Boston/London.2000

JIANG, Y., FAN, K., WONG, R. CHEN, F. *Fatty acid composition and squalene content of the marine microalga Schizochytrium mangrovei*. *J. Agric. Food Chem.* 2004, 52(5): 1196–1200.

KADAM, K. *Environmental implications of power generation via coal microalgae cofiring*. *Energy* 27, 905-922. 2002.

KAMM, B., KAMM, M., SCHMIDT, M., STARKE, I., KLEINPETER, E. *Chemical and biochemical generation of carbohydrates from lignocellulose-feedstock (Lupinus nootkatensis)—quantification of glucose*. Original Research Article *Chemosphere*, Volume 62, Issue 1, January 2006, Pages 97-105

KARMAKAR, A., KARMAKAR, S, MUKHERJEE, S. *Properties of various plants and animals feedstock for biodiesel production*. *BioresourceTechnology* 101, 7201 – 7210, 2010.

KAUFMAN. CONOCO-PHILIPS *Renewable diesel*. Washington, DC: SAE Government/Industry Meeting; 2007.

KIM, K. LINGARAJU, B. RHEAUME, R. LEE, J. SIDDIQUI, K. *Removal of Ammonia from Wastewater Effluent by Chlorella Vulgaris.* Tsinghua Science & Technology, 2010,15: 391-396

KONTOGEOORGIS, G., MICHELSEN, M., FOLAS, G., DERAWI, S., Von SOLMS, N., STENBY, E., H. *Ten years with the CPA (Cubic-Plus- Association) equation of state. Part 2. Cross-associating and multicomponent systems.* Ind. Eng. Chem. Res, 45, 2006, 4855-4869.

KURAMOCHI, H., MAEDA, K., KATO, S., OSAKO, M., NAKAMURA, K., SAKAI, S. *Application of UNIFAC models for prediction of vapor–liquid and liquid–liquid equilibria relevant to separation and purification processes of crude biodiesel fuel.* Fuel, 88, 2009, p. 1472–7.

LANG, X., DALAI, A.K., BAKHSHI, N.N., REANEY, M.J., HERTZ, P.B. *Preparation and characterization of bio-diesels from various bio-oils.* Bioresour Technol 80, 2001, 53–63.

LAPUERTA, M., RODRÍGUEZ-FERNÁNDEZ, J., FONT, E. *Correlation for the estimation of the cetane number of biodiesel fuels and implications on the iodine number* Original Research Article Energy Policy, Volume 37, Issue 11, November 2009, Pages 4337-4344

LEVINE, R. COSTANZA-ROBINSON, M. SPATAFORA, G. *Neochloris oleoabundans grown on anaerobically digested dairy manure for concomitant nutrient removal and biodiesel feedstock production.* Biomass and Bioenergy, 2011, 35: 40-49.

LI, Y. CHEN, Y. CHEN, P. ZHOU, W. MARTINEZ, B. ZHU, J. RUAN, R. *Characterization of a microalga Chlorella sp. well adapted to highly concentrated*

municipal wastewater for nutrient removal and biodiesel production. Bioresource Technology, 2011, 8: 5138-5144.

LI, Y. QIN, J. *Comparison of growth and lipid content in three Botryococcus braunii strains. Journal of Applied Phycology, 2005, 17: 551–556.*

LIM, S. CHU, W. PHANG, S. *Use of Chlorella vulgaris for bioremediation of textile wastewater. Bioresource Technology, 2010, 19: 7314-7322.*

LIU, J. HUANG, J. FAN, K. JIANG, Y. ZHONG, Y. SUN, Z. CHEN, F. *Production potential of Chlorella zofingienesis as a feedstock for biodiesel. Bioresource Technology, 2010, 101: 8658-8663.*

MARCHETTI, J. *Esterification of free fatty acids using sulfuric acid as catalyst in the presence of triglycerides. Biomass Bioenergy, 2008, 32, 892–895.*

MARCHETTI, J., MIGUEL, V., ERRAZU, A. *Possible methods for biodiesel production. Renew. Sustain. Energy Rev. 11, 2007, 1300–1311.*

MATA, T., MARTINS, A., CAETANO, N. *Microalgae for biodiesel production and other applications: A review. Review Article Renewable and Sustainable Energy Reviews, Volume 14, Issue 1, January 2010, Pages 217-232.*

MCCORMICK RL, ALLEMAN TL, RATCLIFF M, MOENS L, LAWRENCE R. *Survey of the quality and stability of biodiesel and biodiesel blends in the United States in 2004. Report no. NREL/TP-540-38836; 2005.*

METTING, F. *Biodiversity and application of microalgae. J. Ind. Microbiol. 1996;17:477–89.*

MIAO, X., WU, Q. *Biodiesel production from heterotrophic microalgal oil*. Bioresource Technology, 2006, 97, 841-846.

MITTELBACH, M., GANGL, S. *Long storage stability of biodiesel made from rapeseed and used frying oil*. JAOCS 78, 2001, 573–577.

MITTELBACH, M., TRATHNIGG, B. *Kinetics of alkaline catalyzed methanolysis of sunflower oil*. Fat Sci. Technol. 92: (1990) 145-148.

MOAZAMI, N. RANJBAR, R. ASHORI, A. TANGESTANI, M. NEJAD, A. *Biomass and lipid productivities of marine microalgae isolated from the Persian Gulf and the Qeshm Island*. Biomass and Bioenergy, 2011, 35: 1935-1939.

MOLINA GRIMA, E., ACIÉN FERNÁNDEZ, F., GARCÍA CAMACHO, F., CHISTI, Y. *Photobioreactors: light regime, mass transfer, and scaleup*. J. Biotechnol. 1999, 70, 231–247.

MOLINA, E., ACIÉN, F., GARCÍA, F., CAMACHO, F., CHISTI, Y. *Scale-up of tubular photobioreactors*. J. Appl. Phycol. 2000, 12:355–68.

MOSER, B.R., *Influence of blending canola, palm, soybean, and sunflower oil methyl esters on fuel properties of biodiesel*. Energy and Fuels 2008, 2020, 4301–4306.

MYINT, L., EL-HALWAGI, M.M. *Process analysis and optimization of biodiesel production from soybean oil*. Journal of Clean Technology and Environmental Policy 11(3), 263-276. ISSN 1618-954X (Print), DOI 10.1007/s10098-008-0156-5. 2009.

NAGLE, N., LEMKE, P. *Production of methyl-ester fuel from microalgae*. Appl. Biochem. Biotechnol. 1990;24–5:355–61.

NAJAFABADY, N. RASOUL-AMINI, S. GHASEMI, Y. *Production of biodiesel by a naturally isolated strain of Chlorella vulgaris in bubble-column photobioreactor*. Journal of Biotechnology, Volume 150, Supplement 1, November 2010, Page 371

NICHOLS, B. *Light induced changes in the lipids of Chlorella vulgaris*. Biochim. Biophys. Acta 106, 1965, 274-279.

NOUREDDINI, H., GAO, X., PHILKANA, R. *Immobilized Pseudomonas cepacia lipase for biodiesel fuel production from soybean oil*. Bioresour Technol 96, 2005, 769–777.

NOUREDDINI, H., ZHU, D. *Kinetics of transesterification of soybean oil*. J. Am. Oil Chem. Soc. 74, 1997:1457-1463.

ODA, M., KAIEDA, M., HAMA, S., YAMAJI, H., KONDO, A., IZUMOTO, E., *Facilitatory effect of immobilized lipase-producing Rhizopus oryzae cells on acyl migration in biodiesel fuel production*. J. Biochem. Eng., 23, 2004, 45-51.

OH, H., CHOI, A., MHEEN, T. *High-value materials from microalgae*. Korean J. Microbiol. Biotechnol. 2003, 31(2): 95–102.

OJEDA, K., SÁNCHEZ, E., EI-HALWAGI, M., KAFAROV, V. *Exergy analysis and process integration of bioethanol production from acid pre-treated biomass: comparison of SHF, SSF and SSCF pathways*. Chemical Engineering Journal - doi:10.1016/j.cej.2011.06.083

OJEDA, K., SÁNCHEZ, E., KAFAROV, V. *Biocombustibles Líquidos en Colombia Biocombustibles Líquidos en Iberoamérica*. Argentina, 2009. ISBN 978-987-652-043-0

OLIVEIRA, M., *Phase Equilibria Modeling for Biofuels Production*, Ph.D. thesis, Universidad de Aveiro, Departamento de Química, 2010.

OLIVEIRA, M., BARBEDO, S., SOLETTI, J., CARVALHO, S., QUEIMADA, A., COUTINHO, J. *Liquid–liquid equilibria for the canola oil biodiesel + ethanol + glycerol system*. *Fuel* 90, 2011, 2738–2745

OLIVEIRA, M., MIGUEL, S., SOLETTI, J., QUEIMADA, A., COUTINHO, J. *Phase Equilibria of Ester + Alcohol Systems and Their Description with the Cubic-Plus-Association Equation of State*. *Ind. Eng. Chem. Res.* 49, 2010, 3452–3458.

OLIVEIRA, M., TELES, A., QUEIMADA, A., COUTINHO, J. *Phase equilibria of glycerol containing systems and their description with the Cubic-Plus-Association (CPA) equation of state*. *Fluid Phase Equilib.*, 280, 2009, 22-29.

OHSHIO, N., SAITO, K., KOBAYASHI, S., TANAKA, S. *Storage stability of FAME blended diesel fuels*. SAE technical paper series. Report no. 2008-01-2505. SAE International; 2008.

PARDO, Y. SÁNCHEZ, E., KAFAROV, V. *Life Cycle Assessment of Third Generation Biofuels Production*. *Chemical Engineering Transactions* Vol 21, 2010. 1177 -1182. ISSN 1974-9791

PERALTA, Y, SÁNCHEZ, E., KAFAROV, V. *Exergy Analysis for Third Generation Biofuel Production from Microalgae Biomass*. *Chemical Engineering Transactions* Vol 21, 2010. 1363 -1368. ISSN 1974-9791

PETKOV, G., GARCIA, G. *Which are fatty acids of the green alga Chlorella?* Biochemical Systematics and Ecology, 2007, 35: 281-285.

PIORRECK, M., BAASCH, K.-H., POHL, P. *Biomass production, total protein, chlorophylls, lipids and fatty acids of freshwater green and bluegreen algae under different nitrogen regimes.* Phytochemistry 23, 1984, 207-216.

POHL, P., PASSIG, T., WAGNER, H. *Über den Einfluss von anorganischem Stickstoff-Gehalt in der Nährlösung auf die Fettsäure-Biosynthese in Grünalgen.* Phytochemistry 10, 1971, 1505-1513.

POHL, P., WAGNER, H. *Inhaltsstoffe von Algen - II. Über die Unterschiedliche Fettsäurezusammensetzung von Salz- und Süßwasseralgen.* Phytochemistry 7, 1968, 1565-1572.

POKOO-AIKINS, G., HEATH, A., MENTZER, R., MANNAN, S., ROGERS, W., EL-HALWAGI, M., *A multi-criteria approach to screening alternatives for converting sewage sludge to biodiesel.* Journal of Loss Prevention in the Process Industries 2009, 23: 412–420.

POKOO-AIKINS, G., *Design and analysis of flexible biodiesel processes with multiple feedstocks.* Ph.D. Thesis, Texas A&M University, Chemical Engineering Department, 2010.

PRAKASH, J., PUSHPARAJ, B., CARLOZZI, P., TORZILLO, G., MONTAINI, E., MATERASSI, R. *Microalgae drying by a simple solar device.* International Journal of Solar Energy 1997, 18(4): 303–311.

PRATAS, M., OLIVEIRA, M., PASTORIZA-GALLEGO, M., QUEIMADA, A., PIÑERO, M., COUTINHO, J. *High-Pressure Biodiesel Density: Experimental Measurements, Correlation, and Cubic-Plus-Association Equation of State (CPA EoS) Modeling*. Energy Fuels, 25, 2011, 3806–3814

PRUVOST, J., VAN VOOREN, G., LE GOUIC, B., COUZINET-MOSSION, A., LEGRAND, J. *Systematic investigation of biomass and lipid productivity by microalgae in photobioreactors for biodiesel application*. Bioresource Technology 102, 150-18, 2011.

PTANSINSKI KJ, PRINS M, PIERIK A, *Exergetic evaluation of biomass gasification*. Energy. 2007, doi:10.1016/j.energy.

PULZ, O. *Photobioreactors: production systems for phototrophic microorganisms*. Appl. Microbiol. Biotechnol. 2001;57:287–93.

RAHMAT, N., ZUHAIRI, A., RAHMAN, A. *Recent progress on innovative and potential technologies for glycerol transformation into fuel additives: a critical review*. Renewable and Sustainable Energy Reviews 2010, 14: 987–1000.

RAMOS, M.J., FERNÁNDEZ, C.M., CASAS, A., RODRÍGUEZ, L., PÉREZ, Á., *Influence of fatty acid composition of raw materials on biodiesel properties*. Bioresource Technology. 2009, 100: 261–268.

RASHID, U., ANWAR, F., MOSER, B.R., ASHRAF, S. *Production of sunflower oil methyl esters by optimized alkali-catalyzed methanolysis*. Biomass and Bioenergy 2008, 32: 1202–1205.

REITZ, R., HAMILTON, J., COLE, F. *Fatty acid concentration in synchronous cultures of Chlorella pyrenoidosa 7-11-05, grown in the presence and absence of glucose*. *Lipids* 2, 1967, 381-389.

RESA, J., GONZALEZ, C., De LANDALUCE, S., LANZ, J. *Density, refractive index, and speed of sound at 298.15 K, and vapor-liquid equilibria at 101.3 kPa for binary mixtures of methanol plus ethyl butyrate and vinyl acetate plus ethyl butyrate*. *J. Chem. Eng. Data*, 47, 2002, 435-440.

SAKA, S. y KUSDIANA, D. *Biodiesel fuel from rapeseed oil as prepared in supercritical methanol*. *Fuel*, 80, 2000, 225-231

SANFORD, S., WHITE, S., WEE, P., VALVERDE, A., MEITZNER, G. *Feedstock and Biodiesel Characteristics Report*. 2009.

SÁNCHEZ, A., CONTRERAS, A., GARCÍA, F., MOLINA, E., CHISTI, Y. *Comparative evaluation of compact photobioreactors for large-scale monoculture of microalgae*. *J. Biotechnol* 1999;70:249–70.

SÁNCHEZ, E., EI-HALWAGI, M., KAFAROV, V., *Integrated utilization of algae biomass in a biorefinery based on a biochemical processing platform*. *Integrated Biorefineries: Design, Analysis, and Optimization*. (El-Halwagi, M. and Paul, S.) CRC Press/Taylor & Francis (2012). En edición.

SÁNCHEZ, E., OJEDA, K., KAFAROV, V. *Diseño de producción conjunta biodiesel – bioetanol*. *Revista Energía y Computación*. Ed. 27 Vol. 15 N.º 1. 2007. ISSN 0121-5299

SÁNCHEZ, E., OJEDA, K., EI-HALWAGI, M., KAFAROV, V. *Biodiesel from microalgae oil production in two sequential esterification/transesterification*

reactors: pinch analysis of heat integration. Chemical Engineering Journal - doi:10.1016/j.cej.2011.07.001

SARIN, R., SHARMA, M., SINHARAY, S., MALHOTRA, R. *Jatropha-palm biodiesel blends: an optimum mix for Asia.* Fuel 2007;86(10–11):1365–71.

SAWAYAMA, S., INOUE, S., DOTE, Y., YOKOYAMA, S. *CO₂ fixation and oil production through microalga.* Energy Convers. Manag. 1995;36: 729–31.

SCHNEIDER, H., GELPI, E., BENNETT, E.O., ORO, J. *Fatty acids of geochemical significance in microscopic algae.* Phytochemistry 9, 1970, 613-617.

SCHINAS, P., KARAVALAKIS, G., DAVARIS, C., ANASTOPOULOS, G., KARONIS, D., ZANNIKOS, F., STOURNAS, S., LOIS, E. (2009). *Pumpkin (Cucurbita pepo L.) seed oil as an alternative feedstock for the production of biodiesel in Greece.* Biomass Bioenerg., 33(1):44-49.

SCHWAB, A., BAGBY, M., FREEDMAN, B. *Preparation and properties of diesel fuels from vegetable oils.* Fuel 66, 1987, 1372–1378.

SCIUBBA, E., WALL, G. *A brief Commented History of Exergy From the Beginnings to 2004,* En: Int. J. of Thermodynamics. 2007, Vol. 10, p. 1-26.

SHEEHAN, J., DUNAHAY, T., BENEMANN, J., ROESSLER, P. *A look back at the U.S. Department of Energy's Aquatic Species Program—biodiesel from algae.* National Renewable Energy Laboratory, Golden, CO; 1998. Report NREL/TP-580–24190.

SHI, D., DENG, Y., ZHAO, X. *Cyanobacterial genetic engineering technology for recombinant pharmaceutical products*. Proceedings of 2004 National Medicine Bioengineering Seminar of Chinese Society of Biotechnology.

SHI, X., JIANG, Y., CHEN, F. *High-yield production of lutein by the green microalga *Chlorella protothecoides* in heterotrophic fed-batch culture*. *Biotechnol. Prog.* 2002, 18(4): 723–727.

SHIEH, C., LIAO, H., LEE, C. *Optimization of lipase-catalyzed biodiesel by response surface methodology*. *Bioresour Technol* 88, 2003,103–106.

SORGUVEN E. OZILGEN M., *Thermodynamic assessment of algal biodiesel utilization*. *Renewable Energy* 2010, 9, 1956-1966

SORIN, M., LAMBERT, J., PARIS, J. *Exergy flows analysis in chemical reactors*. *Trans. IchemE.* 1998, Vol 76, Part A, p. 389-395.

SOTO, A., HERNANDEZ, P., ORTEGA, J. *Experimental VLE at 101.32 kPa in binary systems composed of ethyl methanoate and alkan-1-ols or alkan-2-ols and treatment of data using a correlation with temperature-dependent parameters*. *Fluid Phase Equilibria*, 146, 1998, 351-370.

SPOLAORE, P., JOANNIS, C., DURAN, E., ISAMBERT, A. *Commercial applications of microalgae*. *J. Biosci. Bioeng.* 2006;101:87–96.

SRIVASTAVA, A. AND PRASAD, R. *Triglycerides-based diesel fuels* Original Research Article *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Volume 4, Issue 2, June 2000, Pages 111-133

SZARGUT, J., MORRIS, D., STEWARD, F. *Exergy Analysis of Thermal, Chemical, and Metallurgical Processes*. Hemisphere Publishing Corporation: New York. 1988.

TABATABAEI, M. TOHIDFAR, M. JOUZANI, G. SAFARNEJAD, M. PAZOUKI, M. *Biodiesel production from genetically engineered microalgae: Future of bioenergy in Iran*. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2011, 15: 1918-1927

TAN, K., GUI, M., LEE, K., MOHAMED, A. *An optimized study of methanol and ethanol in supercritical alcohol technology for biodiesel production*. *The Journal of Supercritical Fluids*, 53, 2010, 82-87.

TAN, K. y LEE, K. *A review on supercritical fluids (SCF) technology in sustainable biodiesel production: Potential and challenges*. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 15, 2011, 2452-2456.

TANG, H. ABUNASSER, N. GARCIA, M. CHEN, M. SIMON, K. SALLEY, S. *Potential of microalgae oil from *Dunaliella tertiolecta* as a feedstock for biodiesel*. *Applied Energy*, 2011, 88: 3324-3330

TATE, R.E., WATTS, K.C., ALLEN, C.A.W., WILKIE, K.I. *The densities of three biodiesel fuels at temperatures up to 300 °C*. *Fuel*, 2006, 85: 1004–1009.

TERESA, M. MARTINS, A. CAETANO, N. *Microalgae for biodiesel production and other applications: A review*. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2010, 14: 217-232

TERRY, K., RAYMOND, L. *System design for the autotrophic production of microalgae*. *Enzyme Microb. Technol.* 1985;7:474–87.

TRAVIESO, L. BENÍTEZ, F. SÁNCHEZ, E. BORJA, R. MARTÍN, A. COLMENAREJO, M.F. *Batch mixed culture of Chlorella vulgaris using settled and diluted piggery waste*. Ecological Engineering, 2006, 28: 158-165

TU, C., WU, Y., LIU, T. *Isobaric vapor-liquid equilibria of the methanol, methyl acetate, and methyl acrylate system at atmospheric pressure*. Fluid Phase Equilib., 135, 1997, p. 97-108.

U.S. Department of Energy Office of Energy Efficiency and Renewable Energy Biomass Program. National algal biofuels technology roadmap, May 2010; 2010.

VALDERRAMA, L., CAMPO, C., RODRIGUEZ, C., DE-BASHANA, B., BASHAN, Y. *Treatment of recalcitrant wastewater from ethanol and citric acid production using the microalga Chlorella vulgaris and the macrophyte Lemna minuscula*. Water Res.2002, 36, 4185–4192.

VAN GERPEN, J., SHANKS, B., PRUSZKO, R., CLEMENTS, D., KNOTHE, G. *Biodiesel production technology*. Subcontractor report. National Renewable Energy laboratory NREL/SR-510-36244.

VAN GERPEN, J. *Biodiesel processing and production*. Fuel Processing technology, 86, 2005, 1097-1107.

VERESHCHAGIN, A., KLYACHKO-GURVICH, G. *The structure and composition of fatty acids of the algae Chlorella lipids*. Biokhimiya 30, 1965, 543-550.

VICENTE, G., MARTÍNEZ, M., ARACIL, J. *Optimisation of integrated biodiesel production. Part II: a study of the material balance*. Bioresource Technology, 2007, 98: 1754–1761.

VLADIMIROVA, M., KLYACHKO-GURVICH, G., MASLOVA, I., ZHOLDAKOV, I., BARTSEVICH, E. *A comprehensive study of Chlorella sp. IPPAS C-48 and revision of its taxonomic position.* Russ. J. Plant Physiol. 47, 2000, 644-654.

WALL, G. *Exergy flows in industrial processes.* Energy. 1988, Vol. 13 N° 2, p. 197-208.

WEN, Z. CHEN, F. *Heterotrophic production of eicosapentaenoic acid by microalgae.* Biotechnol. Adv. 2003, 21(4): 273–294.

WIJFFELS, R.H. *Potential of sponges and microalgae for marine biotechnology.* Trends in Biotechnology 2007, 26(1): 1–6.

WOOLEY R., RUTH M., SHEEHAN J., IBSEN K., MAJDESK, H., GALVEZ A.. *Lignocellulosic biomass to ethanol process design and economics utilizing co-current dilute acid prehydrolysis and enzymatic hydrolysis. Current and futuristic scenarios.* Technical Report NREL/TP-580-26157. National Renewable Energy Laboratory, Golden, CO, USA, 1999.

YAN, X., CHENG, Y., HU, X., *Liquid-Liquid Equilibrium for (Water + Palm Oil Biodiesel + Methanol) Ternary System at Different Temperatures.* Advanced Materials Research, 455-456, 2012, 867-871.

YANG, J. XU, M. ZHANG, X. HU, Q. SOMMERFELD, M. CHEN, Y. *Life-cycle analysis on biodiesel production from microalgae: Water footprint and nutrients balance.* Bioresource Technology, 2011, 102: 159-165

YANG, L., HU, S., CHEN, D., ZHANG, D. *Exergy analysis on eco-industrial systems.* Science in China: Series B Chemistry. 2006, Vol. 49 N° 3, p. 281-288.

ZAIZI, D., S. HAMDAN, K. DZULKEFLY, K. ANUAR, B.H.A. FAUJAN AND C.R. LAILI. *Malaysian Red Palm Oil in a Surfactant Association Structure*. JAOCS 1996, 73(1):153-155.

ZHANG, Y. DUBÉ M., MCLEAN D., KATES, M. *Biodiesel production from waste cooking oil: 2. Economic assessment and sensitivity analysis*. Bioresour. Technol. 2003b, 90: 229–240.

ZHANG, Y. DUBÉ M., MCLEAN D., KATES, M. *Biodiesel production from waste cooking oil: 1. Process design and technological assessment*. Bioresour. Technol. 2003a, 89:1–16.

ZHOU N., ZHANG Y., WUA X., GONG X., WANG Q. *Hydrolysis of Chlorella biomass for fermentable sugars in the presence of HCl and MgCl₂*. Bioresour. Technol. 2011, 102: 10158–10161.

ANEXOS

Anexo A PLANTAS PRODUCTORAS DE BIODIESEL EN FUNCIONAMIENTO EN COLOMBIA

Región	Empresa	Capacidad (t/año)	Área sembrada (ha)	Empleos directos	Empleos indirecto	Fecha entrada en operación
Norte, Codazzi	Oleoflores	70,000	15,555	2,222	4,444	Enero 2008
Norte, Santa Marta	Odín Energy	36,000	8,000	1,142	2,284	Junio 2008
Norte, Santa Marta	Biocombustibles Sostenibles del Caribe	100,000	22,222	3,174	6,348	Marzo 2009
Oriental, Facatativá	Bio D	100,000	22,222	3,174	6,384	Febrero 2009
Central, B/bermeja	Ecodiesel de Colombia	100,000	22,222	3,174	6,384	Junio 2010
Oriental, San Carlos de Guaroa, Meta	Aceites Manuelita	100,000	22,222	3,174	6,348	Julio 2009
TOTAL		506,000	112,443	16,060	32,120	

Fuente: Fedebiocombustibles (2011).

<http://www.fedebiocombustibles.com/v2/nota-web-id-271.htm>

Consultado el: 1 de octubre de 2011

**Anexo B. NORMATIVAS DE LA UNIÓN EUROPEA Y ESTANDÁNDAR AMERICANOS PARA EL BIODIESEL
PRODUCIDO**

Normativas de la ASTM y de la EN referentes a la calidad del biodiesel

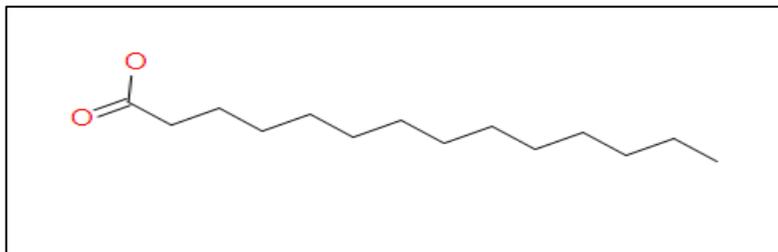
Propiedad	Unidad	Límites		Método	
		ASTM D6751	EN14214	ASTM D6751	EN 14214
Temperatura de ignición	°C	130.0 min.	101.0 min.	D93	ISO CD3679e
Viscosidad cinemática @ 40°C	mm ² /s	1.9–6.0	3.5–5.0	D445	EN ISO 3104
Número de Cetano	-	47 min.	51 min.	D613	EN ISO 5165
Contenido de ceniza azufrada	% (m/m)	0.020 máx.		D874	ISO 2987
Corrosión de lámina de cobre	-	No. 3 máx.	Class 1	D130	EN ISO 2160
Índice de acidez	mg KOH/g	0.80 máx.	0.5 máx.	D664	pr EN 14104
Glicerol libre	% (m/m)	0.020 máx.		D6584	pr EN 14105m pr EN 14106
Glicerol total	% (m/m)	0.240 máx.	0.25 máx.	D6584	pr EN 14105m
Contenido de fósforo	% (m/m)	0.001 máx.	0.01 máx.	D4951	pr EN 141101
<i>Carbono residual</i>					
ASTM D6751 (100 % muestra)	% (m/m)	0.050 máx.	-	D4530	-
EN 14214 (10 % fondos)		-	0.3 máx.	-	EN ISO 10370
Punto de nube	°C	Reporte al consumidor	-	D2500	-
Densidad @ 15°C	kg/m ³	-	860-900	-	EN ISO 3675 EN ISO 12185
Destilación T90 AET	°C	360 máx.	-	D1160	-

Azufre (Grado S 15)	ppm	0.0015 máx.	-	D5453	-
Azufre (Grado S 500)	ppm	0.05 máx.	-	D5453	-
Contenido de azufre	mg/kg	-	10 máx.	-	-
Agua y sedimentos	% vol.	0.050 máx.	-	D2709	-
Contenido de agua	mg/kg	-	500 máx.	-	EN ISO 12937
Contaminación total	mg/kg	-	24 máx.	-	EN 12662
Estabilidad a la oxidación @ 110°C	h	-	6 min.	-	pr EN 14112
Índice de Yodo	-	-	120 máx.	-	pr EN 14111
Metil éster de ácido linolénico	% (m/m)	-	12 máx.	-	pr EN 14103d
Metil ésteres poliinsaturados (4 dobles enlaces)	% (m/m)	-	1 máx.	-	pr EN 14103
Contenido de ésteres	% (m/m)	-	96.5 min.	-	pr EN 14103d
Contenido de metanol	% (m/m)	-	0.2 máx.	-	pr EN 14101
Contenido de monoglicéridos	% (m/m)	-	0.8 máx.	-	pr EN 14105m
Contenido de diglicéridos	% (m/m)	-	0.2 máx.	-	pr EN 14105m
Contenido de triglicéridos	% (m/m)	-	0.2 máx.	-	pr EN 14105m
Metales alcalinos (Na+K)	mg/kg	-	5 máx.	-	pr EN 14108 pr EN 14109

Anexo C MOLÉCULAS DESARROLLADAS EN EL SOFTWARE SYMYX
DRAW™

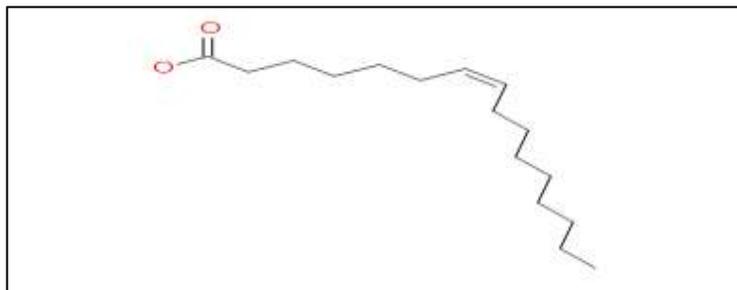
Moléculas de FFA's

Figura 1. Molécula de C14:0 creada en Symyx Draw™



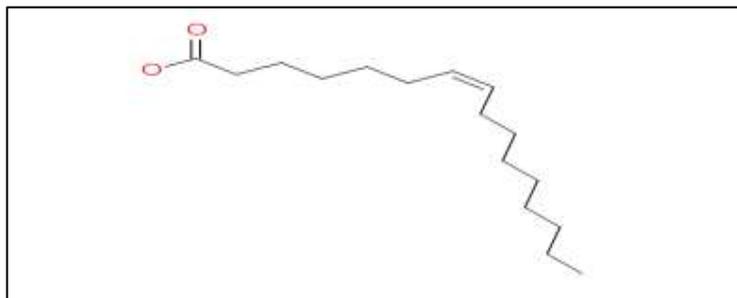
Fuente: El autor

Figura 2. Molécula de C16:1 creada en Symyx Draw™



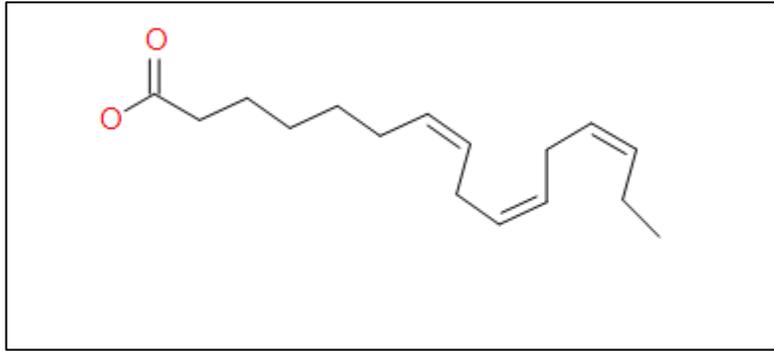
Fuente: El autor

Figura 3. Molécula de C16:2 creada en Symyx Draw™



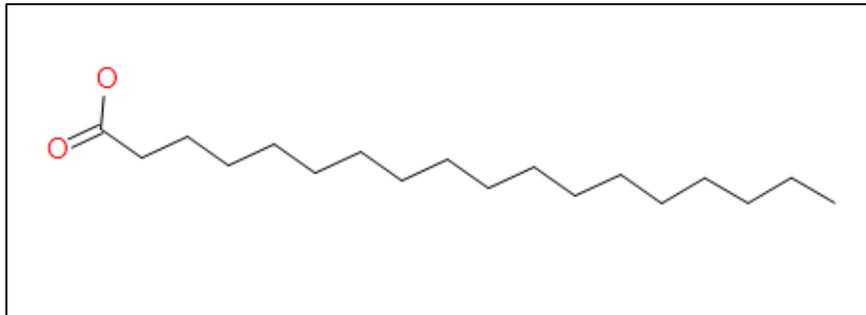
Fuente: El autor

Figura 4. Molécula de C16:3 creada en Symyx Draw™



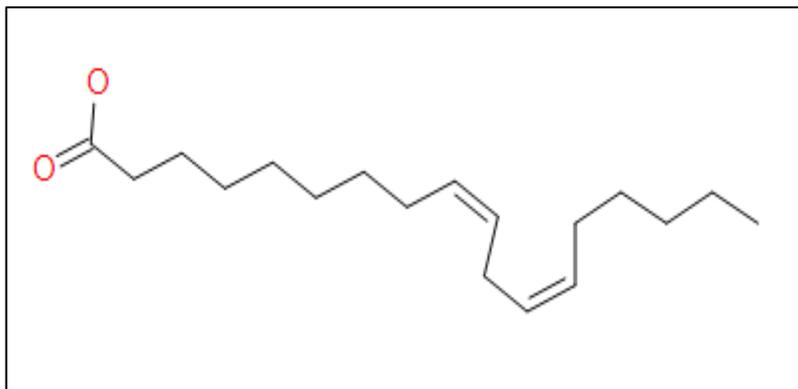
Fuente: El autor

Figura 5. Molécula de C18:0 creada en Symyx Draw™



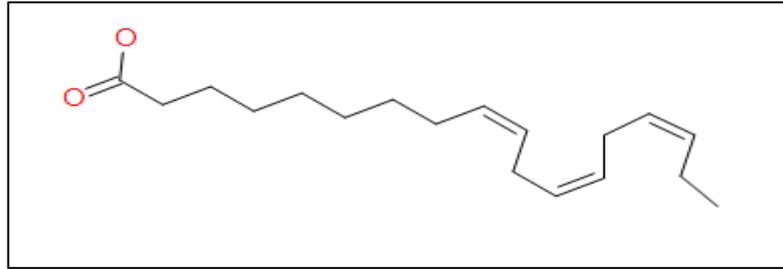
Fuente: El autor

Figura 6. Molécula de C18:2 creada en Symyx Draw™



Fuente: El autor

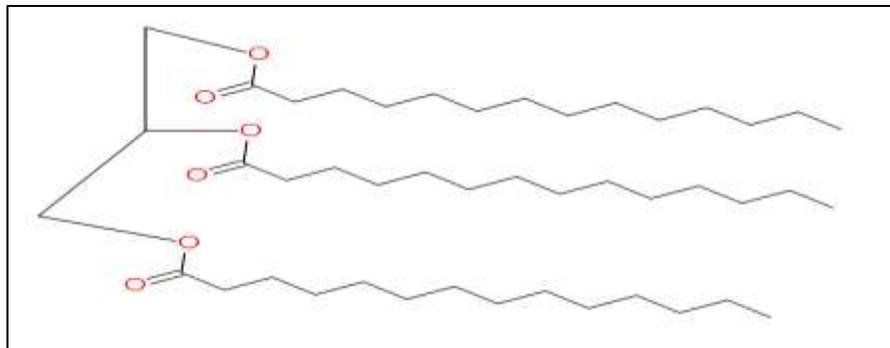
Figura 7. Molécula de C18:3 creada en Symyx Draw™



Fuente: El autor

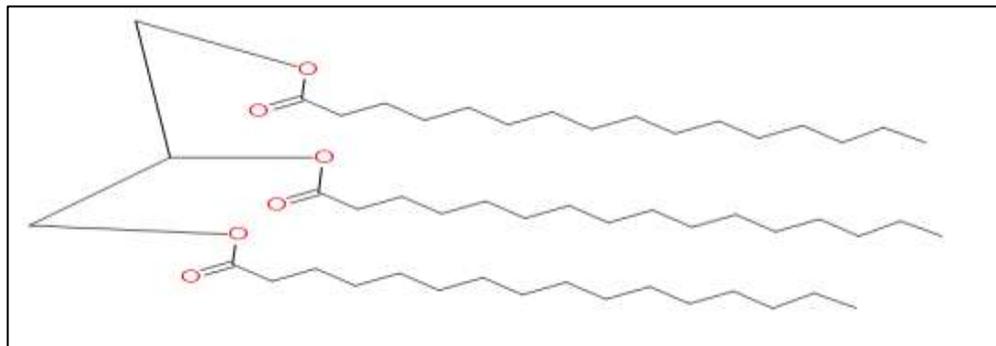
Moléculas de TG

Figura 8. Molécula del triglicérido C14:0 creada en Symyx Draw™



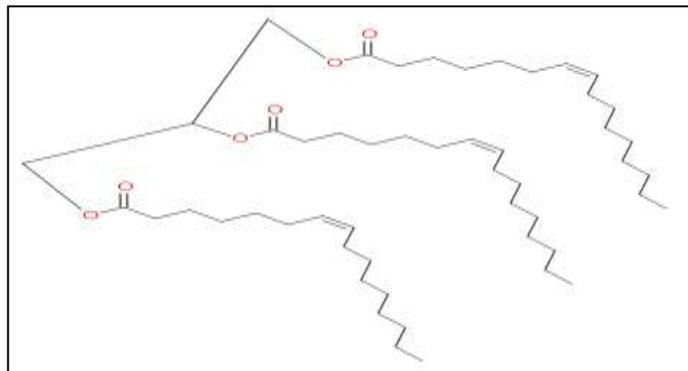
Fuente: El autor

Figura 9. Molécula del triglicérido C16:0 creada en Symyx Draw™



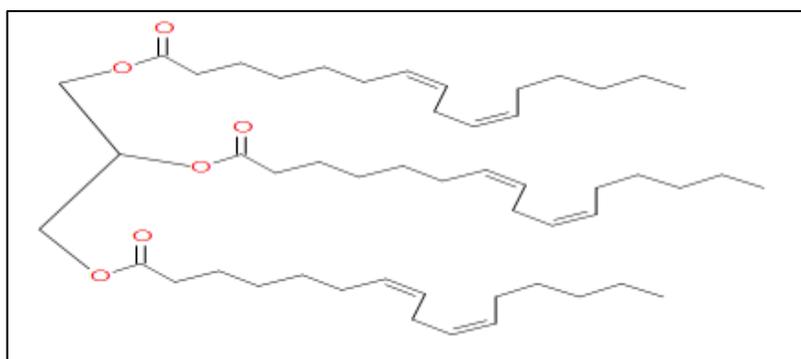
Fuente: El autor

Figura 10. Molécula del triglicérido C16:1 creada en Symyx Draw™



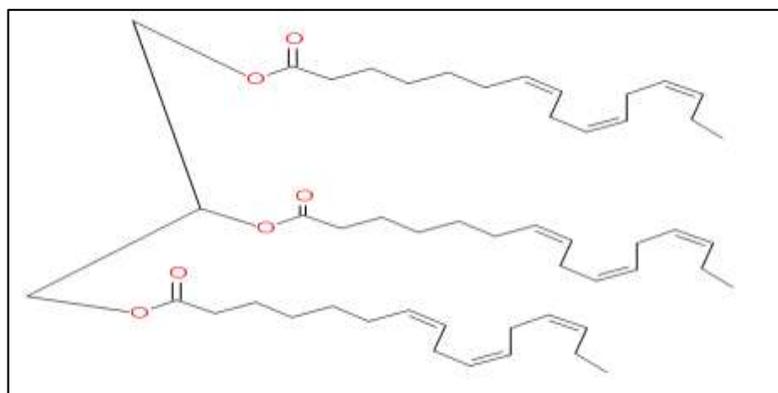
Fuente: El autor

Figura 11. Molécula del triglicérido C16:2 creada en Symyx Draw™



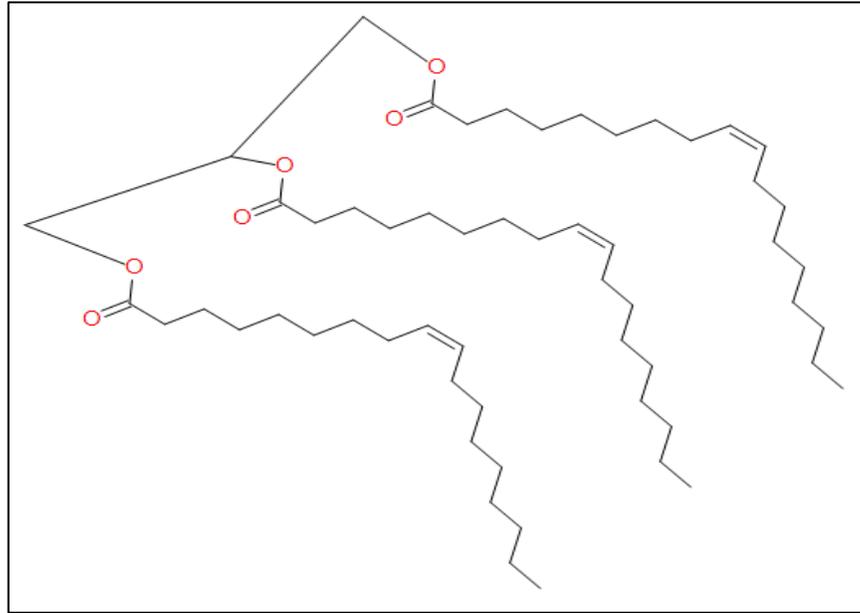
Fuente: El autor

Figura 12. Molécula del triglicérido C16:3 creada en Symyx Draw™



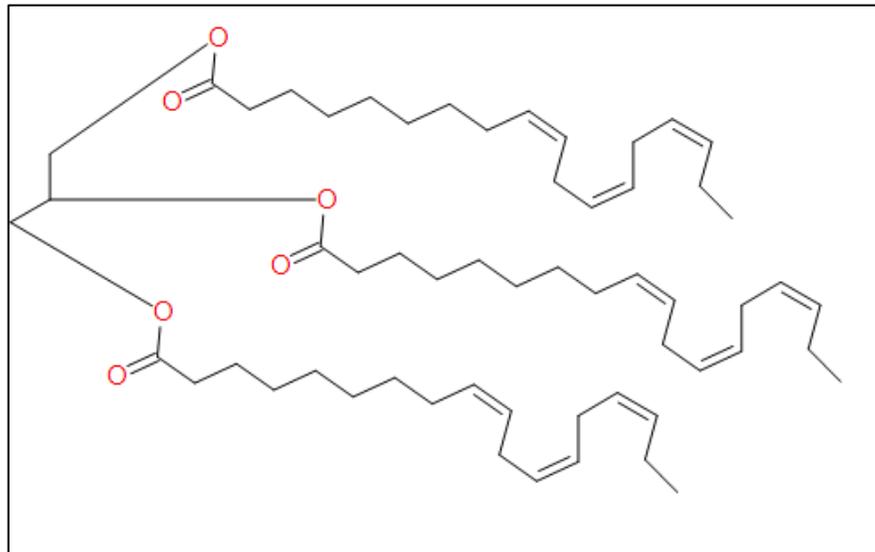
Fuente: El autor

Figura 13. Molécula del triglicérido C18:1 creada en Symyx Draw™



Fuente: El autor

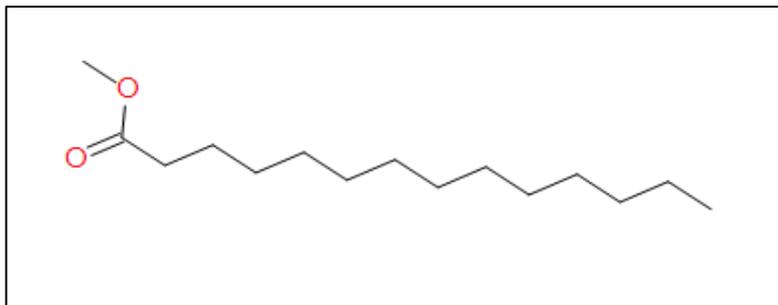
Figura 14. Molécula del triglicérido C18:3 creada en Symyx Draw™



Fuente: El autor

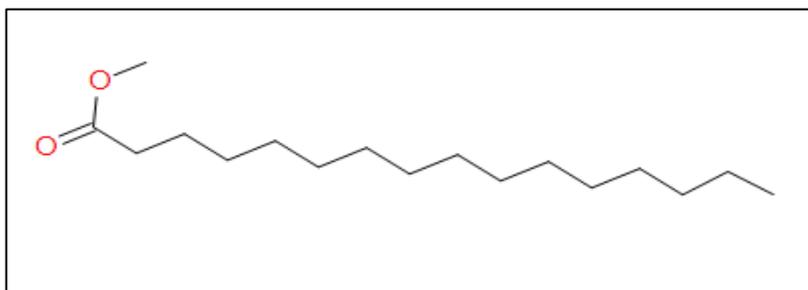
Moléculas de FAME

Figura 15. Molécula de FAME 14:0 creada en Symyx Draw™



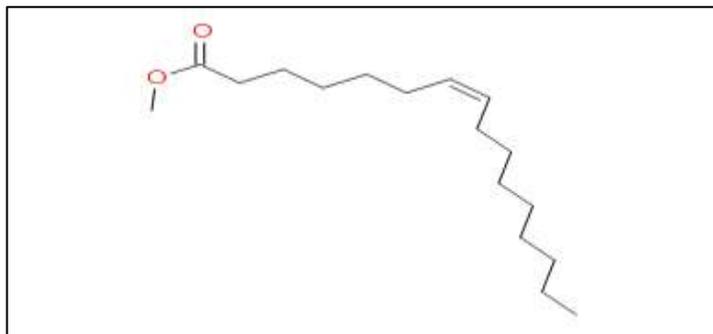
Fuente: El autor

Figura 16. Molécula de FAME 16:0 creada en Symyx Draw™



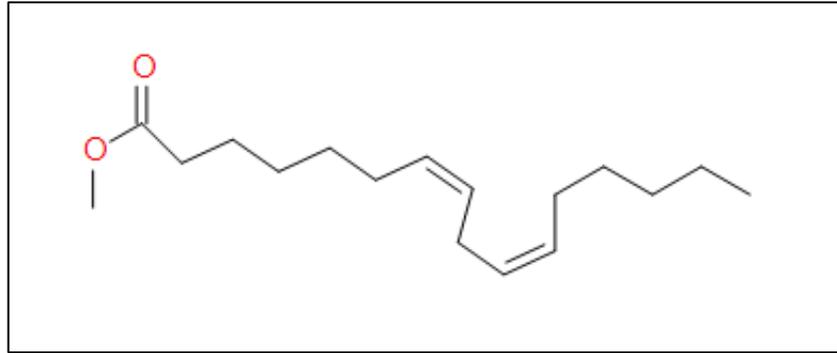
Fuente: El autor

Figura 17. Molécula de FAME 16:1 creada en Symyx Draw™



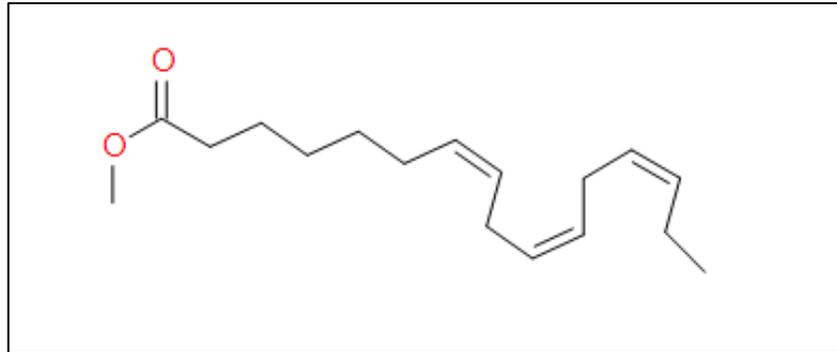
Fuente: El autor

Figura 18. Molécula de FAME 16:2 creada en Symyx Draw™



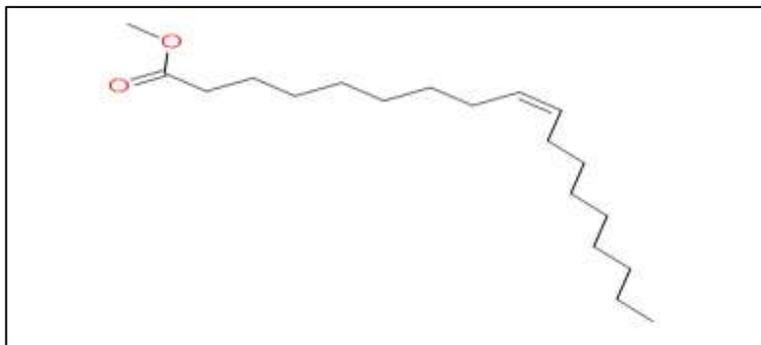
Fuente: El autor

Figura 19. Molécula de FAME 16:3 creada en Symyx Draw™



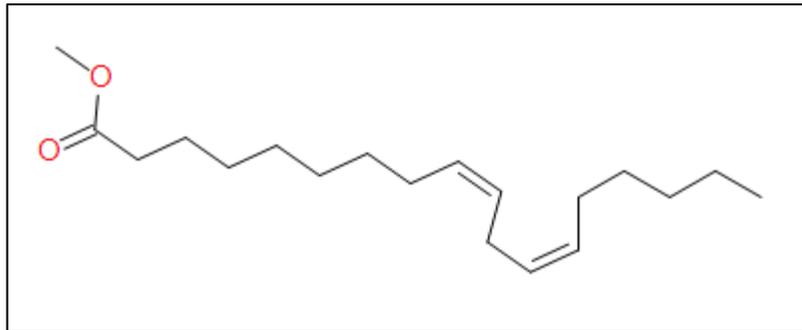
Fuente: El autor

Figura 20. Molécula de FAME 18:1 creada en Symyx Draw™



Fuente: El autor

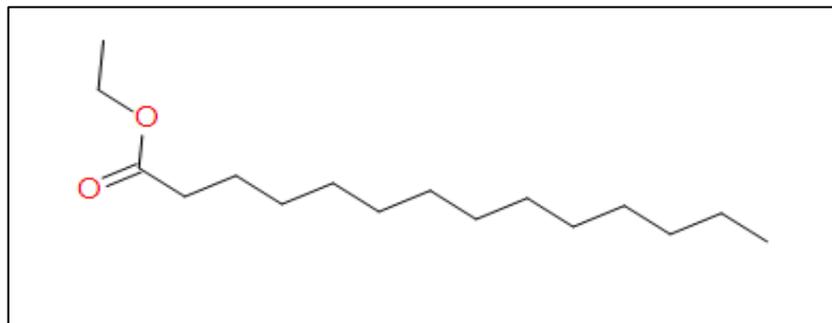
Figura 21. Molécula de FAME 18:2 creada en Symyx Draw™



Fuente: El autor

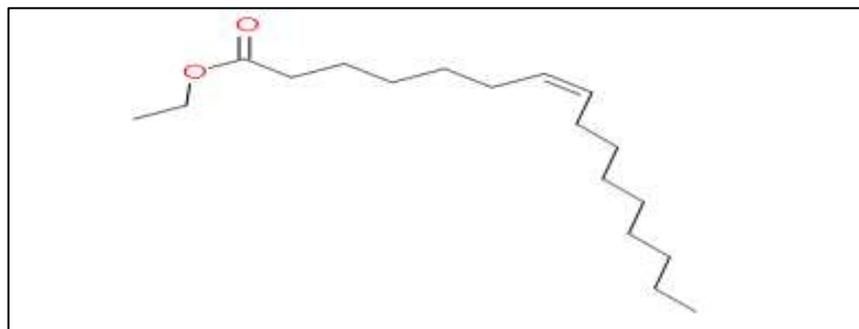
Moléculas de FAEE

Figura 22. Molécula de FAEE 14:0 creada en Symyx Draw™



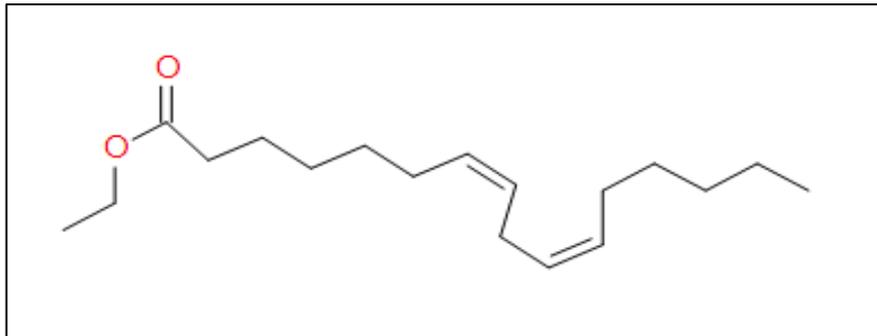
Fuente: El autor

Figura 23. Molécula de FAEE 16:1 creada en Symyx Draw™



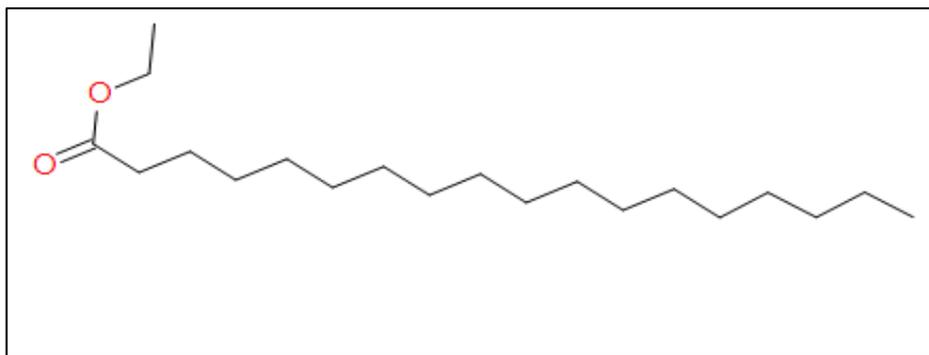
Fuente: El autor

Figura 24. Molécula de FAEE 16:2 creada en Symyx Draw™



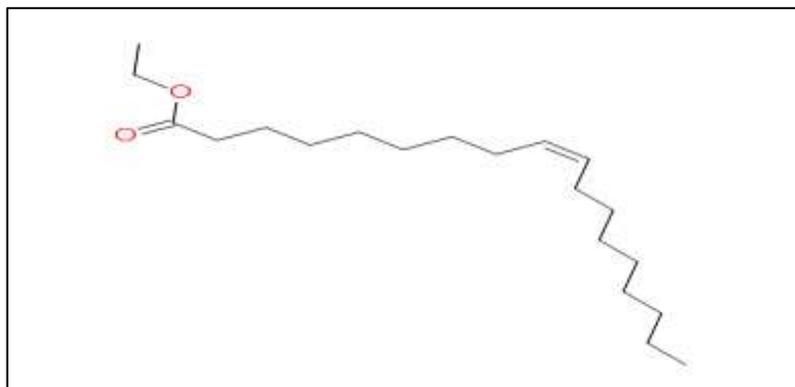
Fuente: El autor

Figura 25. Molécula de FAEE 18:0 creada en Symyx Draw™



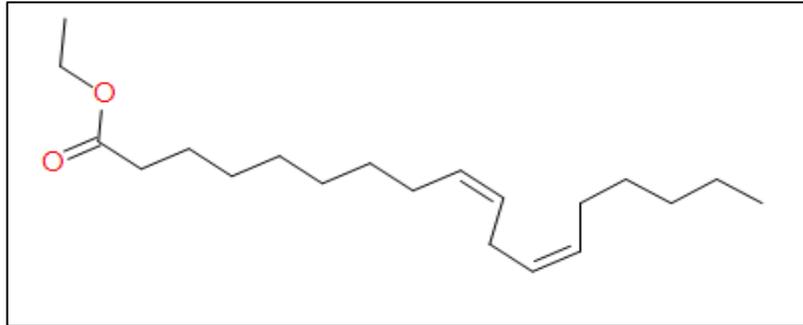
Fuente: El autor

Figura 26. Molécula de FAEE 18:1 creada en Symyx Draw™



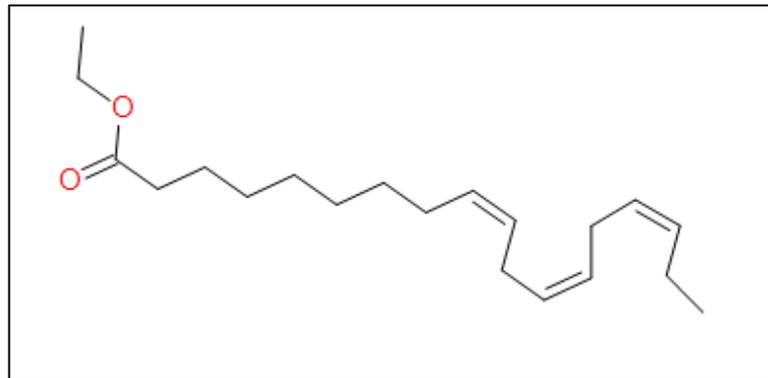
Fuente: El autor

Figura 27. Molécula de FAEE 18:2 creada en Symyx Draw™



Fuente: El autor

Figura 28. Molécula de FAEE 18:3 creada en Symyx Draw™



Fuente: El autor

Anexo D CÁLCULO DE PROPIEDADES TERMODINÁMICAS MEDIANTE ASPEN PLUS™

Propiedades de Equilibrio y su uso en los Balances de Masa y Energía.

En el diseño de procesos se presenta, con frecuencia, que tanto el equilibrio químico como el de fases desempeñan el papel más importante en los cálculos de los balances de masa y energía. Así pues, existen dos maneras de calcular los equilibrios químicos y de fases.

La ruta más utilizada es la de, a unas condiciones determinadas, evaluar las fugacidades o las actividades de los componentes en las diferentes fases involucradas para determinar las composiciones que obedecen las condiciones de equilibrio, a saber, $f_i^L = f_i^V = \dots = f_i^N$.

Debido a que las fugacidades y las actividades están directamente relacionadas con la energía de Gibbs se usa con más frecuencia la evaluación de los coeficientes de fugacidad y/o los coeficientes de actividad.

En Aspen Plus™ se puede utilizar un *Property Method* el cual es un conjunto de ecuaciones que son utilizadas para estimar las propiedades físicas de las corrientes usadas en la simulación de procesos.

Cada uno de los *Property Method* que posee Aspen Plus™ tiene una ecuación específica para el cálculo de cada propiedad física, como por ejemplo la densidad, la entalpía, la capacidad calorífica, entre otras.

Para llevar a cabo un adecuado diseño y simulación de los casos de estudio es necesario el uso de métodos de estimación de propiedades termodinámicas basados en el equilibrio de fases. La relación básica para cada componente i en

las fases vapor (V) y líquida (L) de un sistema en equilibrio es que las fugacidades sean iguales, es decir:

$$f_i^L = f_i^V$$

Normalmente la composición del vapor en la mezcla no es la misma que la composición de la mezcla líquida. De hecho es más rica en aquellas moléculas de los componentes que poseen una mayor tendencia a escapar de la fase líquida. La fugacidad de un componente puro f_i^0 está relacionado con la presión que éste ejerce en la fase vapor a través del coeficiente de fugacidad (ϕ_i^0) mediante:

$$f_i^0 = \phi_i^0 P.$$

En un gas ideal tenemos que:

$$\phi_i^0 = 1$$

Y, por lo tanto,

$$f_i^0 = P.$$

En el caso de las mezclas, la fugacidad del componente i en la mezcla está relacionada con la fugacidad del componente puro en el vapor mediante:

$$f_i^V = y_i f_{i,V}^0$$

Y en el líquido mediante:

$$f_i^L = x_i f_{i,L}^0$$

Donde y_i y x_i representa la fracción molar en las fases vapor y líquida respectivamente.

Por lo tanto:

$$f_i^V = \phi_{i,V}^0 y_i P$$

Y

$$f_i^L = \phi_{i,L}^0 x_i P.$$

En el equilibrio, ambas fugacidades deben ser iguales.

Existen diferentes métodos para calcular las fugacidades: A través de Ecuaciones de Estado (EOS, por sus siglas en inglés), modelos de coeficiente de actividad, sistemas ideales y modelos especiales.

Ecuaciones de Estado

Las EOS son una vía que ofrece la Termodinámica para estimar propiedades de las sustancias tales como entalpías y densidades a partir de datos de Presión-Volumen-Temperatura (PVT).

La EOS de gas ideal $Pv = nRT$ asume que las moléculas de gas no tienen tamaño y que no experimentan fuerzas de atracción entre sí. Este es un modelo idealizado que en muchas situaciones no representa adecuadamente el estado de una fase gaseosa. En estos casos más realistas se utiliza con gran frecuencia EOS cúbicas, EOS de forma virial y datos reportados en las tablas de vapor. Algunos de los modelos de EOS utilizados en Aspen PlusTM para la predicción de propiedades tanto de la fase líquida como vapor son:

- Peng-Robinson
- Sanchez-Lacombe (para polímeros)
- Redlich-Kwong
- Redlich-Kwong-Soave
- Schwartzenuber-Renon

Y EOS de forma virial:

- Hayden – O’Connel
- BWR-Lee-Starling
- Lee-Kesler-Plöcker

Modelos de coeficientes de actividad

A una temperatura determinada, la relación de la fugacidad de un componente en la mezcla con su fugacidad en un estado estándar es llamado *actividad*:

$$a_i = \frac{f_i}{f_i^0}$$

Y al relacionar la actividad con la fracción mol asociada se obtiene el *coeficiente de actividad*

$$\gamma_{i,V} = \frac{a_{i,V}}{y_i} \text{ en la fase gaseosa}$$

Y

$$\gamma_{i,L} = \frac{a_{i,L}}{x_i} \text{ en la fase líquida.}$$

En el caso de tener soluciones ideales se puede asumir que:

$$\gamma_{i,V} = \gamma_{i,L} = 1.0.$$

Sin embargo, en el caso de las soluciones no ideales, el coeficiente de actividad se estima a través de una variedad de modelos, entre los que se destacan:

- Wilson
- Van Laar
- UNIFAC (*Universal Functional Activity Coefficient*)

- UNIQUAC (*Universal QuasiChemical*)
- Flory Huggins
- NRTL (*Non-random two-liquid*)
- Electrolyte NRTL
- Scatchard Hildebrand

El coeficiente de actividad da una medida del alejamiento de la idealidad que tiene una mezcla. Entre más grande sea el alejamiento, mayor es la no-idealidad de la mezcla.

Lo que usualmente sucede con la mayor parte de las mezclas es que el coeficiente de actividad es mayor que uno. De esta manera, se tiene una fugacidad mayor que la ideal. Esto significa que si una mezcla posee mayor tendencia a evaporarse que la solución ideal es porque posee una mayor distancia promedio entre las moléculas. Así pues, se presenta un efecto de repulsión entre moléculas disímiles. Si la repulsión es lo suficientemente grande se puede presentar una separación líquido-líquido.

En caso contrario, cuando el coeficiente de actividad es menor que uno, lo que se espera es una alta atracción de moléculas disímiles, una baja tendencia a vaporizarse y la posible formación de complejos líquidos.

En Aspen PlusTM, al usar el Método de Coeficientes de Actividad, las propiedades de la fase vapor son obtenidas a partir de EOS como si se estuviera usando el Método EOS. En cambio, las propiedades de la fase líquida son calculadas a partir de la sumatoria de las contribuciones de las propiedades de las sustancias puras a la cual se le adiciona un término de mezcla o un término de exceso.

Modelos ideales

Un sistema ideal es aquel que sigue la Ley de gas ideal en la fase vapor $Pv = nRT$ y la Ley de Raoult en la fase líquida. La Ley de gas ideal se considera aceptable a bajas presiones. De manera análoga, al considerar que una solución líquida es ideal se asume que todas las moléculas en la solución líquida tienen el mismo tamaño y están distribuidas de manera aleatoria. Estas suposiciones toman mayor validez en mezclas con moléculas de tamaños y características similares. Incluso, en algunas situaciones, se pueden obtener soluciones ideales con moléculas polares si las interacciones se cancelan mutuamente.

Sin embargo, en términos generales, se debe esperar comportamiento no-ideal de mezclas de moléculas diferentes o cuando hay componentes polares. Esta situación comúnmente recibe el nombre de *asimetría energética* y ocurre entre moléculas polares y no-polares y entre diferentes moléculas polares.

El *Property Method* Ideal utiliza tanto la Ley de Raoult como la Ley de Henry asumiendo que:

- Modelo de coeficiente de actividad ideal para la fase líquida ($\gamma_{i,L} = 1$)
- EOS de gas ideal para la fase vapor ($Pv = nRT$)
- Mezcla ideal en la fase líquida

Modelos especiales

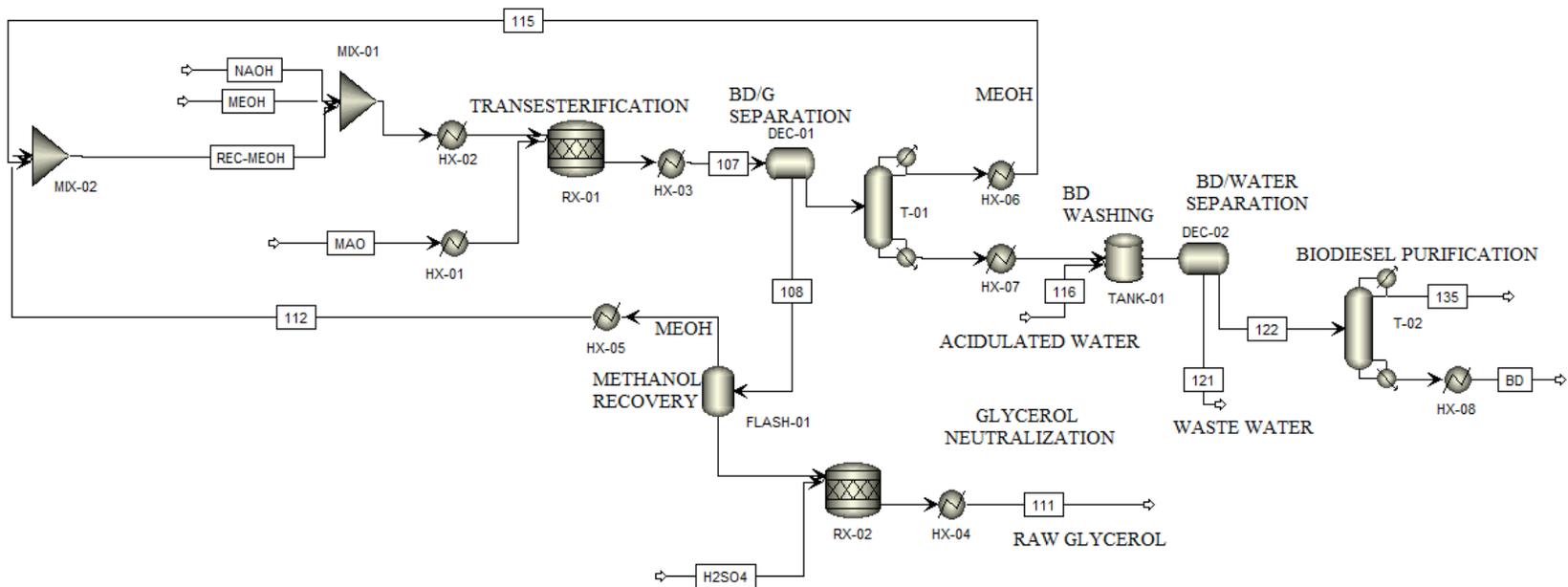
En caso de que los anteriores modelos no sean suficientes para predecir el comportamiento de las fases se puede utilizar:

- Tablas de vapor
- *API Sour-Water Method*
- Kent-Eisenberg

Anexo E INFORMACIÓN DETALLADA DE LOS CASOS SIMULADOS

CASO 1. ESQUEMA DEL PROCESO SIMULADO.

Producción de biodiesel a partir del procesamiento de 280,000 kg/día de aceite de microalgas libre de FFA's a través de transesterificación con metanol en medio básico.



Fuente: El autor

Flujos másicos y composiciones de las corrientes del Caso de Estudio 1.

	MAO	MEOH	NAOH	107	108	H2SO4	111	112	115	116	122	BD
Flujo másico, x10³ (kg/día)	280.0	29.3	2.8	346.0	59.5	3.4	39.2	23.8	5.5	68.2	285.0	282.0
Temperatura, (°C)	25	25	25	30	25	25	95	30	30	50	50	15
COMPONENTES	FRACCIÓN MÁSCICA DE LOS COMPONENTES											
TG140	0.0050	0	0	0.0001	0	0	0	0	0	0	0.0001	0.0001
TG160	0.1200	0	0	0.0029	0	0	0	0	0.0036	0	0.0035	0.0034
TG161	0.0800	0	0	0.0019	0	0	0	0	0.0005	0	0.0023	0.0023
TG162	0.0800	0	0	0.0019	0	0	0	0	0	0	0.0024	0.0024
TG163	0.1200	0	0	0.0029	0	0	0	0	0	0	0.0035	0.0036
TG180	0.0050	0	0	0.0001	0	0	0	0	0	0	0.0001	0.0001
TG181	0.1200	0	0	0.0029	0	0	0	0	0	0	0.0035	0.0036
TG182	0.2000	0	0	0.0048	0	0	0	0	0.0011	0	0.0059	0.0058
TG183	0.2700	0	0	0.0065	0	0	0	0	0.0014	0	0.0079	0.0079
FAME140	0	0	0	0.0039	0	0	0	0	0	0	0.0048	0.0048
FAME160	0	0	0	0.0945	0	0	0	0	0	0	0.1149	0.1158
FAME161	0	0	0	0.0630	0	0	0	0	0	0	0.0766	0.0772
FAME162	0	0	0	0.0630	0	0	0	0	0	0	0.0766	0.0772
FAME163	0	0	0	0.0945	0	0	0	0	0	0	0.1149	0.1159
FAME180	0	0	0	0.0039	0	0	0	0	0	0	0.0048	0.0048
FAME181	0	0	0	0.0945	0	0	0	0	0	0	0.1148	0.1159
FAME182	0	0	0	0.1575	0	0	0	0	0	0	0.1914	0.1932
FAME183	0	0	0	0.2126	0	0	0	0	0	0	0.2584	0.2609
METHANOL	0	1	0	0.0945	0.4556	0	0.0863	0.9996	0.9934	0	0.0001	0
GLYCEROL	0	0	0	0.0856	0.4973	0	0.7547	0.0004	0	0	0	0
NA2SO4	0	0	0	0	0	0	0.1268	0	0	0	0	0
WATER	0	0	0	0	0	0	0.0322	0	0	0.9500	0.0015	0
H ₂ SO ₄	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0.0500	0.0120	0.0049
NAOH	0	0	1	0.0081	0.0470	0	0	0	0	0	0	0

Fuente: El autor

ANÁLISIS DE CICLO DEL VIDA

El análisis del ciclo de vida se define como la herramienta adecuada para “la recopilación y valoración de las entradas (materia y energía), salidas (productos, emisiones y residuos) e impactos potenciales de un sistema de producción o servicio a lo largo de su ciclo de vida”. (NC-ISO 14040, 1999)

El ACV cuantifica, cualifica y valora los flujos de un sistema - entradas (materia y energía) y salidas (producto, co-productos, emisiones al aire, agua y suelo) - para posteriormente evaluar los impactos potenciales que éstos causan al medio ambiente. Todo ello, contribuye a considerar al ACV como un instrumento de apoyo en la toma de decisiones sobre temas medioambientales de sistemas, productos y procesos.

Las categorías de impactos son los efectos sobre el medio ambiente que causan los aspectos medioambientales del sistema o producto en estudio. Estos efectos serán seleccionados y definidos teniendo en cuenta el potencial impacto que pueda generar el sistema o producto en estudio, de hecho, éstos son los objetivos y alcance del ACV. Las categorías de impactos medioambientales se agrupan según parámetros asociados a los flujos de entrada y salida del sistema (Cardim, 2001).

El ACV comprende los siguientes pasos:

ETAPA 1. DEFINICIÓN DE LOS OBJETIVOS Y ALCANCE DEL ACV

Este primer elemento del ACV tiene como objetivo agrupar dos tipos de informaciones. En primer lugar, trata de esclarecer sin ambigüedades cuáles son las metas del estudio. Este punto se considera importante para encontrar respuestas para algunas cuestiones determinantes.

En el informe se definen compromisos y responsabilidades para garantizar el empleo ético de los resultados, como también los niveles de accesibilidad de estos resultados. Al mismo tiempo también se establecen límites de carácter temporal y geográfico para el estudio. Sirve además para valorar políticamente los resultados del ACV.

ETAPA 2. ANÁLISIS DEL INVENTARIO

La norma ISO 14.041:1998, define el análisis del inventario como el elemento del ACV que "se preocupa por la colección de los datos y los procedimientos de cálculos para cuantificar las entradas y salidas relevantes del sistema de producción en estudio".

ETAPA 3. EVALUACIÓN DEL IMPACTO

Este tercer elemento del ACV, tiene por objetivo valorar los resultados del análisis del inventario del producto o servicio en cuestión, cuantificando los posibles impactos medioambientales. Consta de una fase técnica, considerada obligatoria por la metodología y, otra opcional (de carácter político) por parte del interesado del proyecto (Cardim, 2001).

El ACV se finaliza con el análisis de todos los datos finales con respecto a sus significados, incertidumbres y sensibilidad sobre los resultados parciales.

Teniendo en cuenta lo anterior, el propósito de este análisis fue evaluar la sostenibilidad ambiental de un caso base para la producción de biodiesel a partir de MAO mediante la metodología de ACV.

Para interpretar y evaluar los datos del análisis de inventario se analizó el impacto ambiental referente a las emisiones y usos de las fuentes naturales.

Se realizó la selección de las categorías de impacto basado en la disponibilidad de los datos y en la relevancia reportada por otros autores (*Antón, 2004*). Posteriormente se contabilizaron las cantidades de los contaminantes producidos de acuerdo al modelo que representa la forma general para registrar cada una de las categorías.

$$\text{indicador categoría de impacto} = \sum_i^n m_i * (\text{factor de caracterización de la categoría})_i$$

Donde m_i es la emisión del recurso utilizado y (factor de caracterización de la categoría) es propio para cada recurso (Anton, 2004).

La evaluación de los impactos se realizó con el *software* SIMAPRO 7.1 y la base de datos ECOINVENT, las categorías de impactos evaluadas fueron: cambio climático (CCI), acidificación (AI), eutrofización (EI), formación fotoquímica de smog (POI), efectos respiratorios (REI) y energías no renovables (NRE) (Tabla 27).

Categorías de impacto ambiental

Categoría de impacto	Unidades de referencia	Indicador de la categoría
Cambio climático	kg-eq. CO ₂	CCI
Acidificación	kg-eq. H ⁺	AI
Eutrofización	kg-eq. PO ₄	EI
Formación foto-oxidantes	kg-eq. Etileno	POI
Efectos respiratorios	kg-eq. PM _{2,5}	REI
Energía no renovable	MJ	NRE

Fuente: El autor

El análisis ambiental realizado incluyó una estimación de las emisiones por distribución del biodiesel y por el uso de la mezcla de 10 % (v/v) en vehículos

de carga pesada. La evaluación de los diferentes impactos y categorías fue realizada siguiendo la metodología reportada por Anton (2004). El escenario escogido para el análisis es Colombia. No se consideraron ni la construcción ni el mantenimiento de las plantas ni factores económicos o sociales.

FASES DEL ANÁLISIS DE CICLO DE VIDA. (Normas ISO-14040).

DEFINICIÓN DEL OBJETIVO Y DEL ALCANCE.

El objetivo debe establecer una aplicación prevista, las razones para realizar el estudio y al público que se predice comunicar los resultados de estudio.

El alcance deberá estar suficientemente bien definido para asegurar que la amplitud, profundidad y el nivel de detalle del estudio sean compatibles y suficientes para alcanzar el objetivo establecido.

El alcance incluye los siguientes puntos:

- Sistema del producto a estudiar.
- Funciones del sistema del producto
- La unidad funcional.
- Procedimientos de asignación.
- Categorías de impacto seleccionadas y la metodología de evaluación; y interpretación del impacto.
- Requisitos relativos a los datos
- Las suposiciones planteadas en el caso de estudio.
- Las limitaciones.
- La calidad de los datos.

ANÁLISIS DE INVENTARIO:

Es la etapa que implica la recopilación de los datos y los procedimientos de cálculo para cuantificar las entradas y salidas pertinentes de un sistema del producto.

EVALUACIÓN DEL IMPACTO DEL CICLO DE VIDA

Esta fase tiene como propósito evaluar los impactos ambientales potenciales más significativos utilizando los resultados del análisis de inventario. En este proceso se asocian los datos de inventario con las categorías de impactos ambientales específicos y con los indicadores de esas categorías para entender estos impactos.

Clasificación Categorías de impacto (Anton, 2004).

Cambio climático

Es el impacto que produce el fenómeno en el cual la energía radioactiva absorbida por la tierra de los rayos solares que es redistribuida por la atmosfera y los océanos y que luego es absorbida por los gases existentes (gases invernaderos), produciendo así el calentamiento global; debido a que estos gases van poco a poco acumulando energía. Estos gases son principalmente el vapor de agua y el CO₂, y otros gases como CH₄, N₂O, y CFCs. Esta categoría de impacto afectará a las áreas de salud humana, ambiente natural y ambiente modificado por el hombre. El indicador que sirve para evaluar este cambio se expresa como CCI, (*Climate Change Indicator*).

Su medida se hará relativa respecto al efecto producido por un kg de CO₂ y se calculará mediante la ecuación:

$$CCI = \sum_i GWP_i \times m_i$$

Donde m_i es la masa de la sustancia i expresada en kg y GWP es el potencial de calentamiento global, un factor desarrollado para comparar las emisiones de diferentes gases invernaderos. Se define como la relación entre la contribución a la absorción de calor resultante de la emisión de 1 kg de un gas con efecto invernadero y la emisión equivalente de CO₂ a lo largo de un tiempo.

Formación de oxidantes fotoquímicos

Es la generación de compuestos químicamente reactivos formados en la troposfera bajo influencia de la luz ultravioleta, a través de reacciones de oxidación de Compuestos Orgánicos Volátiles (COVs) y monóxido de carbono en la presencia de óxidos de nitrógeno. Los oxidantes fotoquímicos pueden resultar perjudiciales para la salud humana, los ecosistemas y la agricultura. Para el cálculo del indicador de formación de foto-oxidantes, POI, se utiliza como factor de caracterización, POCP, *photo chemical ozone creation potentials*, se mide respecto al efecto producido por 1 kg de etileno. Los NO_x actúan como catalizadores en esta reacción química, no son por tanto consumidos, pero en función de la concentración de NO_x se verá afectada la producción de foto-oxidantes.

$$POI = \sum_i POCP_i \times m_i$$

POCP se define como el cambio en la concentración de ozono debido a un cambio en la emisión de un VOC y el cambio en la concentración de ozono debido a un cambio en la emisión de etileno.

Acidificación

Consiste en la disposición de ácidos resultantes de la liberación de óxidos de nitrógeno y sulfuro en la atmósfera, en el suelo y en el agua, donde puede variar la

acidez del medio, cosa que afectará a la flora y fauna que habita en él, produce deforestación y también puede afectar a los materiales de la construcción. El indicador de esta categoría de acidificación, AI, g-eq. H⁺ se expresa como:

$$AI = \sum_i AP_i \times m_i$$

Donde m_i es la masa en kg de la sustancia i y AP es el potencial de acidificación. AP de una sustancia i se puede calcular como el potencial de iones H⁺ equivalentes que puede emitir dicha sustancia i . Las diferentes emisiones podrían ser sumadas basándose en su potencial de formar iones H⁺.

Eutrofización

En esta categoría se incluyen los impactos debidos a un alto nivel de los macronutrientes (nitrógeno y fósforo). Su aumento puede representar un incremento significativo en la producción de biomasa en los ecosistemas acuáticos. Un aumento de las algas en los ecosistemas acuáticos producirá una disminución del oxígeno debido a que la descomposición de dicha biomasa consumirá oxígeno medido como DBO. Este consumo puede conducir a alcanzar unas condiciones anaerobias que provocaran la descomposición causada por bacterias anaeróbicas que liberan CH₄, H₂S y NH₃ (desaparece cualquier tipo de vida aeróbica). Los potenciales de eutrofización, EP, son utilizados como factor de caracterización para calcular el indicador total de la categoría, EI.

$$EI = \sum_i EP_i \times m_i$$

Donde m_i , es la masa en kilogramo de sustancia i emitida al aire, agua o suelo.

Energía No-renovable

Esta categoría contabiliza el consumo de energía fósil excluyendo la energía proveniente de fuentes renovables en todas las corrientes del análisis de ciclo de vida. Es expresada en megajoules (MJ).

Efectos respiratorios

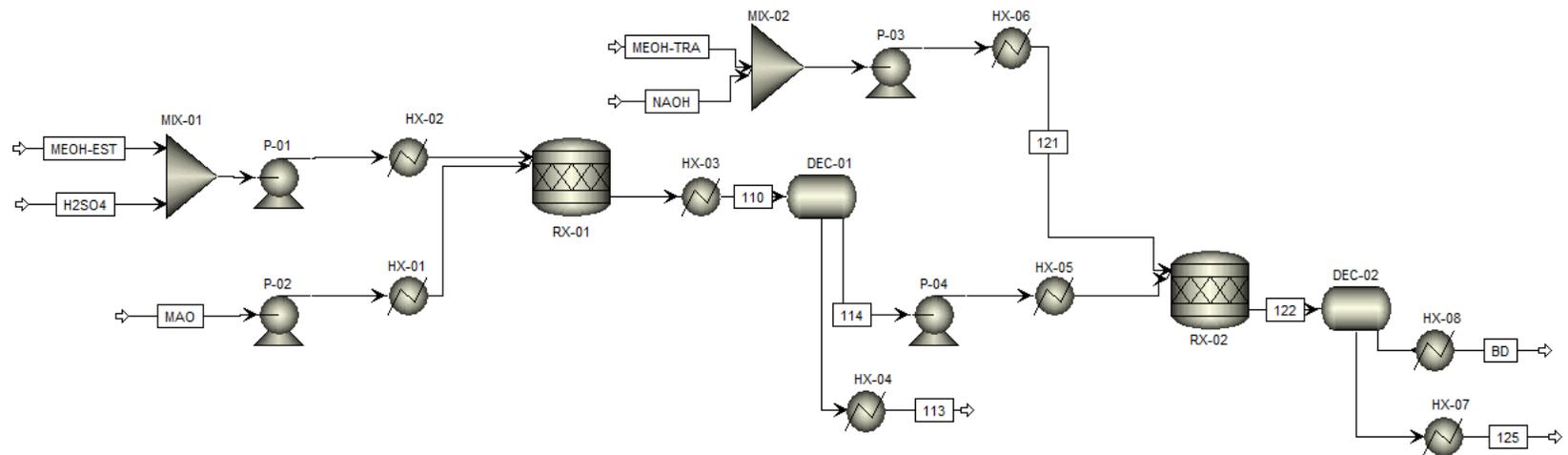
Los efectos respiratorios son el resultado de la liberación de sustancias químicas al medio ambiente que causa un daño agudo al sistema respiratorio humano y que puede contribuir a las enfermedades o la mortalidad a través estas vías. Estos impactos se miden en kilogramos de PM_{2.5} equivalentes (partículas en suspensión de 2,5 micras de diámetro). Las partículas PM_{2.5} se acumulan en el sistema respiratorio y están asociadas con numerosos efectos negativos sobre la salud, como el aumento de las enfermedades respiratorias y la disminución del funcionamiento pulmonar. En esta categoría se consideran los efectos respiratorios debido a las emisiones de polvo, sulfuros, y óxidos de nitrógeno al aire.

INTERPRETACIÓN DEL CICLO DE VIDA

Es la fase donde se agrupan o se asocian los resultados del análisis de inventario y los de la evaluación del impacto. La fase de la interpretación debe proporcionar resultados que sean coherentes con el objetivo y el alcance definidos, que lleguen a conclusiones, expliquen las limitaciones y proporcionen recomendaciones.

CASO 2. ESQUEMA DEL PROCESO SIMULADO.

Producción de biodiesel no refinado a partir del procesamiento de 280,000 kg/día de aceite de microalgas con 10 % (masa) de FFA's a través de etapas secuenciales de esterificación en medio ácido y transesterificación en medio básico con metanol.



Fuente: El autor

Flujos másicos y composiciones de las corrientes del Caso de Estudio 2.

	MAO	MEOH-EST	H2SO4	110	113	114	MEOH-TRA	NAOH	121	122	125	BD
Flujo másico, x10³ (kg/día)	280.0	200.0	1.4	481.0	229.0	253.0	57.3	2.5	59.8	313.0	51.7	261.0
Temperatura, °C	25	25	25	40	25	40	25	25	60	60	25	15
COMPONENTES	FRACCIÓN MÁSCICA DE LOS COMPONENTES											
TG140	0.0045	0	0	0.0026	0	0.0050	0	0	0	0.0001	0	0.0001
TG160	0.1080	0	0	0.0628	0	0.1197	0	0	0	0.0029	0	0.0035
TG161	0.0720	0	0	0.0419	0	0.0798	0	0	0	0.0019	0	0.0023
TG162	0.0720	0	0	0.0419	0	0.0798	0	0	0	0.0019	0	0.0023
TG163	0.1080	0	0	0.0628	0	0.1197	0	0	0	0.0029	0	0.0035
TG180	0.0045	0	0	0.0026	0	0.0050	0	0	0	0.0001	0	0.0001
TG181	0.1080	0	0	0.0628	0	0.1197	0	0	0	0.0029	0	0.0035
TG182	0.1800	0	0	0.1047	0	0.1994	0	0	0	0.0048	0	0.0058
TG183	0.2430	0	0	0.1413	0	0.2692	0	0	0	0.0065	0	0.0078
FAME140	0	0	0	0.0003	0.0006	0	0	0	0	0.0039	0	0.0047
FAME160	0	0	0	0.0074	0.0155	0	0	0	0	0.0943	0	0.1130
FAME161	0	0	0	0.0049	0.0103	0	0	0	0	0.0629	0	0.0754
FAME162	0	0	0	0.0049	0.0103	0	0	0	0	0.0629	0	0.0754
FAME163	0	0	0	0.0074	0.0155	0	0	0	0	0.0943	0	0.1130
FAME180	0	0	0	0.0003	0.0006	0	0	0	0	0.0039	0	0.0047
FAME181	0	0	0	0.0073	0.0154	0	0	0	0	0.0943	0	0.1130
FAME182	0	0	0	0.0122	0.0256	0.0001	0	0	0	0.1572	0	0.1884
FAME183	0	0	0	0.0165	0.0347	0	0	0	0	0.2122	0	0.2542
FFA140	0.0005	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
FFA160	0.0120	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
FFA161	0.0080	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
FFA162	0.0080	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

FFA163	0.0120	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
FFA180	0.0005	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
FFA181	0.0120	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
FFA182	0.0200	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
FFA183	0.0270	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
METHANOL	0	1	0	0.4086	0.8576	0.0022	1	0	0.9579	0.0960	0.4371	0.0283	
GLYCEROL	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.0854	0.5141	0.0004	
WATER	0	0	0	0.0039	0.0082	0	0	0	0	0	0	0	0
H2SO4	0	0	1	0.0029	0.0055	0.0006	0	0	0	0.0005	0	0.0006	
NAOH	0	0	0	0	0	0	0	1	0.0421	0.0081	0.0487	0	

Fuente: El autor

Flujos másicos y composiciones de las corrientes del Caso de Estudio 3.

	MAO	MEOH-EST	H2SO4-ES	108	109	113	116	MEOH-TE	NAOH	119	120	125	MEOH-REC	127	131	133	BD
Flujo másico, x10³ (kg/día)	280.0	3.6	1.4	481.0	229.0	253.0	250.0	29.0	2.5	309.0	52.9	33.5	22.6	5.21	311.0	254.0	251.0
Temperatura, °C	25	25	25	25	25	60	60	25	25	30	25	95	112	64,5	50	50	15
Componentes	FRACCIÓN MÁSCICA DE LOS COMPONENTES																
TG140	0.0045	0	0	0.0026	0	0.0050	0.0049	0	0	0.0001	0	0	0	0	0.0001	0.0001	0.0001
TG160	0.1080	0	0	0.0628	0	0.1197	0.1172	0.0008	0	0.0028	0	0	0	0.0040	0.0028	0.0034	0.0033
TG161	0.0720	0	0	0.0419	0	0.0798	0.0797	0.0001	0	0.0019	0	0	0	0.0006	0.0019	0.0023	0.0023
TG162	0.0720	0	0	0.0419	0	0.0798	0.0808	0	0	0.0020	0	0	0	0	0.0019	0.0024	0.0024
TG163	0.1080	0	0	0.0628	0	0.1197	0.1212	0	0	0.0029	0	0	0	0	0.0029	0.0036	0.0036
TG180	0.0045	0	0	0.0026	0	0.0050	0.0050	0	0	0.0001	0	0	0	0	0.0001	0.0001	0.0001
TG181	0.1080	0	0	0.0628	0	0.1197	0.1212	0	0	0.0029	0	0.0001	0	0	0.0029	0.0036	0.0036
TG182	0.1800	0	0	0.1047	0	0.1995	0.1995	0.0002	0	0.0048	0	0	0	0.0013	0.0048	0.0059	0.0058
TG183	0.2430	0	0	0.1413	0	0.2693	0.2693	0.0003	0	0.0065	0	0	0	0.0017	0.0064	0.0079	0.0079
FAME140	0	0	0	0.0003	0.0006	0	0	0	0	0.0039	0	0	0	0	0.0039	0.0047	0.0047
FAME160	0	0	0	0.0074	0.0155	0	0	0	0	0.0923	0	0	0	0	0.0916	0.1123	0.1132
FAME161	0	0	0	0.0049	0.0103	0	0	0	0	0.0628	0	0	0	0	0.0623	0.0764	0.0771
FAME162	0	0	0	0.0049	0.0103	0	0	0	0	0.0636	0	0	0	0	0.0631	0.0774	0.0780
FAME163	0	0	0	0.0074	0.0155	0	0	0	0	0.0955	0	0	0	0	0.0947	0.1161	0.1172
FAME180	0	0	0	0.0003	0.0006	0	0	0	0	0.0039	0	0	0	0	0.0039	0.0048	0.0048
FAME181	0	0	0	0.0073	0.0154	0	0	0	0	0.0955	0	0	0	0	0.0947	0.1161	0.1167
FAME182	0	0	0	0.0122	0.0256	0.0001	0.0001	0	0	0.1572	0	0	0	0	0.1559	0.1911	0.1930
FAME183	0	0	0	0.0165	0.0346	0	0	0	0	0.2121	0	0	0	0	0.2104	0.2580	0.2605
FFA140	0.0005	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
FFA160	0.0120	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
FFA161	0.0080	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

FFA162	0.0080	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
FFA163	0.0120	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
FFA180	0.0005	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
FFA181	0.0120	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
FFA182	0.0200	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
FFA183	0.0270	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
METHANOL	0	1	0	0.4086	0.8580	0.0011	0	0.9971	0	0.0944	0.4508	0.0404	0.9982	0.9923	0.0003	0.0001	0
GLYCEROL	0	0	0	0	0	0	0	0.0015	0	0.0855	0.4976	0.7864	0.0018	0	0.0002	0	0
NA ₂ SO ₄	0	0	0	0	0	0.0011	0.0011	0	0	0.0009	0.0044	0.1395	0	0	0.0001	0.0001	0.0002
WATER	0	0	0	0.0039	0.0082	0.0003	0	0	0	0	0	0.0336	0	0	0.1854	0.0016	0
H ₂ SO ₄	0	0	1	0.0029	0.0053	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.0098	0.0120	0.0056
NAOH	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0.0081	0.0471	0	0	0	0	0	0

Fuente: El autor

Flujos másicos y composiciones de las corrientes del Caso de Estudio 4.

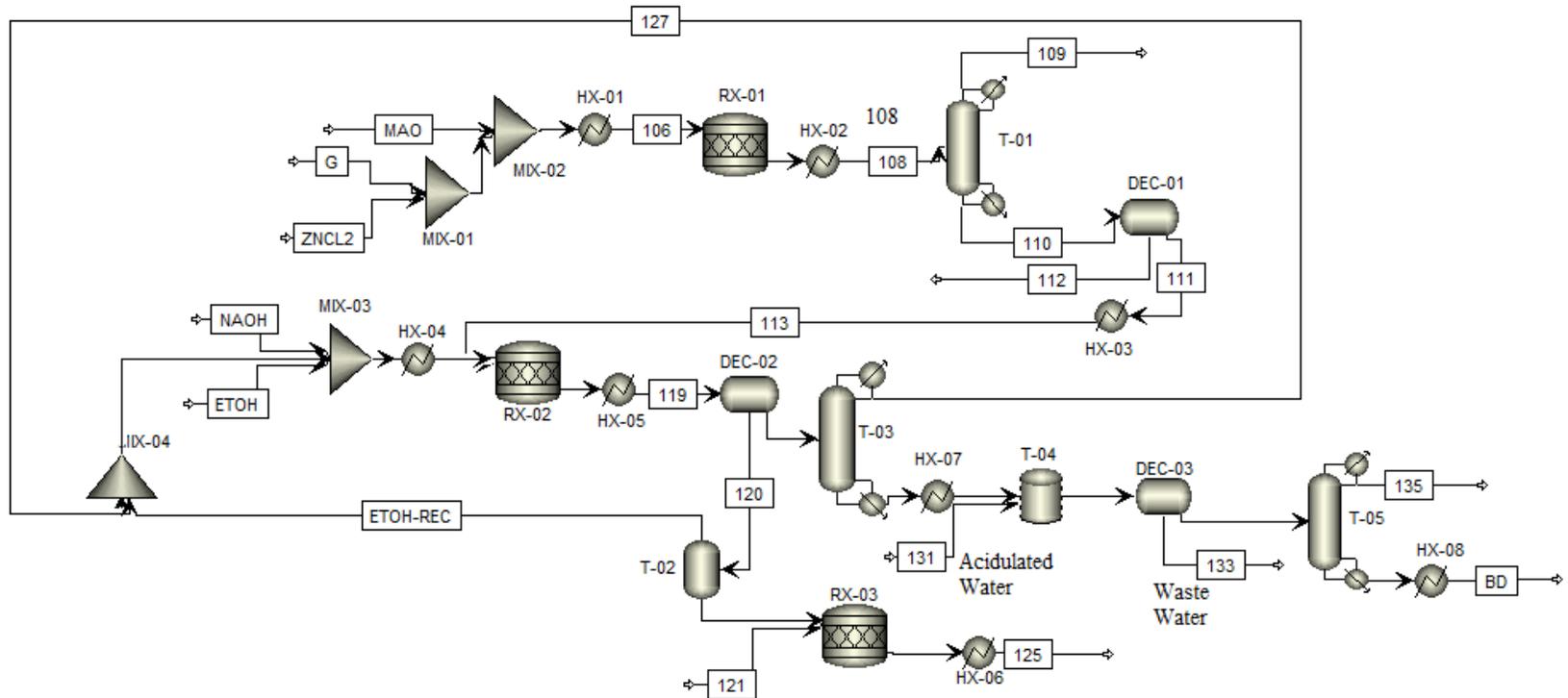
	MAO	G	ZNCL2	106	108	110	113	MEOH	NAOH	119	120	MEOH- REC	125	127	132	133	BD
Flujo másico, x10³ (kg/día)	280.0	3,2	0.3	283.0	283.0	282.0	281.0	64.0	2,8	348.0	59.5	25.4	37.5	5,9	351.0	64.8	284.0
Temperatura, °C	25	25	25	200	98	98	60	25	25	30	25	112	95	64,2	50	50	15
COMPONENTES	FRACCIÓN MÁSCICA DE LOS COMPONENTES																
TG140	0.0045	0	0	0.0044	0.0050	0.0050	0.0050	0	0	0.0001	0	0	0	0	0.0001	0	0.0001
TG160	0.1080	0	0	0.1067	0.1191	0.1199	0.1200	0	0	0.0029	0	0	0	0.0003	0.0029	0	0.0034
TG161	0.0720	0	0	0.0711	0.0794	0.0799	0.0800	0	0	0.0019	0	0	0	0	0.0019	0	0.0023
TG162	0.0720	0	0	0.0711	0.0794	0.0799	0.0800	0	0	0.0019	0	0	0	0	0.0019	0	0.0024
TG163	0.1080	0	0	0.1067	0.1191	0.1199	0.1200	0	0	0.0029	0	0	0	0	0.0029	0	0.0036
TG180	0.0045	0	0	0.0044	0.0050	0.0050	0.0050	0	0	0.0001	0	0	0	0	0.0001	0	0.0001
TG181	0.1080	0	0	0.1067	0.1191	0.1199	0.1200	0	0	0.0029	0	0	0.0001	0	0.0029	0	0.0036
TG182	0.1800	0	0	0.1778	0.1984	0.1998	0.2000	0	0	0.0048	0	0	0	0.0001	0.0048	0	0.0059
TG183	0.2430	0	0	0.2400	0.2679	0.2697	0.2700	0	0	0.0065	0	0	0	0.0001	0.0065	0	0.0079
FAME140	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.0039	0	0	0	0	0.0039	0	0.0048
FAME160	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.0946	0	0	0	0	0.0937	0	0.1158
FAME161	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.0630	0	0	0	0	0.0625	0	0.0772
FAME162	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.0630	0	0	0	0	0.0625	0	0.0773
FAME163	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.0946	0	0	0	0	0.0937	0	0.1159
FAME180	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.0039	0	0	0	0	0.0039	0	0.0048
FAME181	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.0945	0	0	0	0	0.0936	0	0.1154
FAME182	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.1575	0	0	0	0	0.1560	0	0.1932
FAME183	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.2126	0	0	0	0	0.2107	0	0.2608
FFA140	0.0005	0	0	0.0005	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
FFA160	0.0120	0	0	0.0119	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
FFA161	0.0080	0	0	0.0079	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

FFA162	0.0080	0	0	0.0079	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
FFA163	0.0120	0	0	0.0119	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
FFA180	0.0005	0	0	0.0005	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
FFA181	0.0120	0	0	0.0119	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
FFA182	0.0200	0	0	0.0198	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
FFA183	0.0270	0	0	0.0267	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
METHANOL	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0.0944	0.4524	0.9982	0.0405	0.9994	0.0002	0.0007	0	0
GLYCEROL	0	1	0	0.0113	0	0	0	0	0	0.0856	0.5003	0.0018	0.7924	0	0.0002	0.0009	0	0
NA2SO4	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.1333	0	0	0	0	0
WATER	0	0	0	0	0.0066	0	0	0	0	0	0	0	0.0338	0	0.1854	0.9984	0	0
H ₂ SO ₄	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.0098	0	0.0055	0
NAOH	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0.0081	0.0473	0	0	0	0	0	0	0
ZNCL ₂	0	0	1	0.0010	0.0010	0.0010	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

Fuente: El autor

CASO 5 ESQUEMA DEL PROCESO SIMULADO.

Producción de biodiesel refinado a partir del procesamiento de 280,000 kg/día de aceite de microalgas con 10 % (masa) de FFA's a través de etapas secuenciales de pre-tratamiento con glicerol en presencia de $ZnCl_2$ y transesterificación en medio básico con etanol.



Fuente: El autor

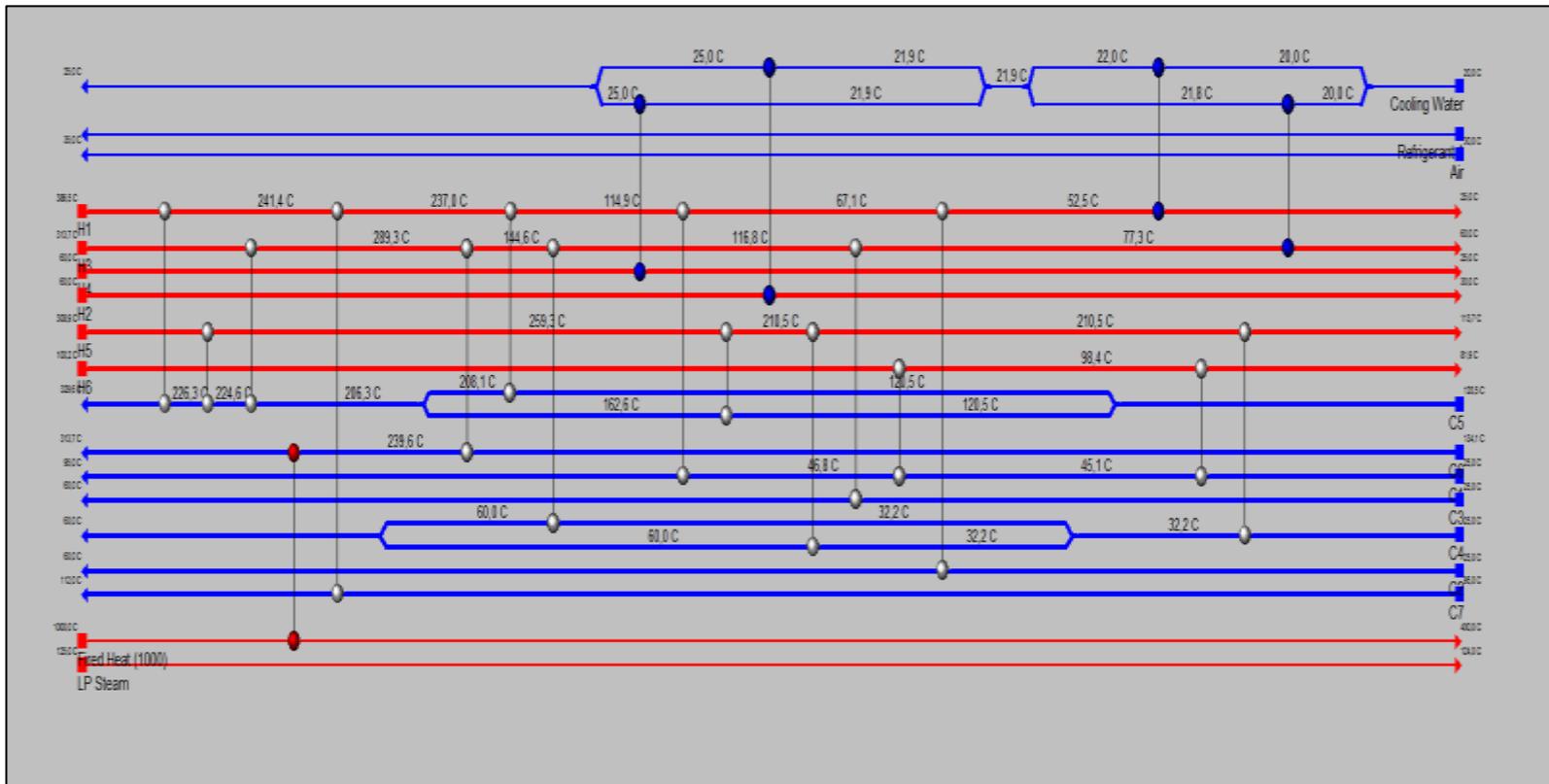
Flujos másicos y composiciones de las corrientes del Caso de Estudio 5.

	MAO	G	ZNCL2	106	108	110	113	NAOH	ETOH	119	120	125	MEOH-REC	127	133	BD
Flujo másico, $\times 10^3$ (kg/día)	280.0	3.2	0.3	284.0	284.0	282.0	281.0	2.8	92.0	376.0	59.2	38.2	24.4	20.2	68.1	298.0
Temperatura, °C	25	25	25	200	98	98	60	25	25	30	25	95	112	78.3	50	15
COMPONENTES	FRACCIÓN MÁSCICA DE LOS COMPONENTES															
TG140	0.0045	0	0	0.0044	0.0055	0.0055	0.0055	0	0	0.0001	0	0	0	0	0	0.0001
TG160	0.1080	0	0	0.1067	0.1191	0.1199	0.1200	0	0	0.0027	0	0	0	0.0029	0	0.0030
TG161	0.0720	0	0	0.0711	0.0794	0.0799	0.0800	0	0	0.0018	0	0	0	0.0004	0	0.0022
TG162	0.0720	0	0	0.0711	0.0794	0.0799	0.0800	0	0	0.0018	0	0	0	0	0	0.0023
TG163	0.1080	0	0	0.1067	0.1191	0.1199	0.1200	0	0	0.0027	0	0	0	0	0	0.0034
TG180	0.0045	0	0	0.0044	0.0055	0.0055	0.0055	0	0	0.0001	0	0	0	0	0	0.0002
TG181	0.1080	0	0	0.1067	0.1190	0.1198	0.1200	0	0	0.0027	0.0001	0.0001	0	0	0	0.0034
TG182	0.1800	0	0	0.1778	0.1984	0.1997	0.1999	0	0	0.0045	0	0	0	0.0009	0	0.0055
TG183	0.2420	0	0	0.2390	0.2669	0.2687	0.2689	0	0	0.0046	0	0	0	0.0009	0	0.0057
FAEE140	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.0043	0	0	0	0	0	0.0054
FAEE160	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.0920	0	0	0	0	0	0.1162
FAEE161	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.0614	0	0	0	0	0	0.0775
FAEE162	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.0614	0	0	0	0	0	0.0774
FAEE163	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.0922	0	0	0	0	0	0.1163
FAEE180	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.0042	0	0	0	0	0	0.0053
FAEE181	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.0916	0	0	0	0	0	0.1155
FAEE182	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.1527	0	0	0	0	0	0.1929
FAEE183	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.2069	0.0001	0.0001	0	0	0	0.2612
FFA140	0.0010	0	0	0.0010	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
FFA160	0.0120	0	0	0.0119	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

FFA161	0.0080	0	0	0.0079	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
FFA162	0.0080	0	0	0.0079	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
FFA163	0.0120	0	0	0.0119	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
FFA180	0.0010	0	0	0.0010	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
FFA181	0.0120	0	0	0.0119	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
FFA182	0.0200	0	0	0.0198	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
FFA183	0.0270	0	0	0.0267	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
GLYCEROL	0	1	0	0.0114	0	0	0	0	0	0.0794	0.5007	0.7749	0.0012	0	0.0030	0	0
NA ₂ SO ₄	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.1307	0	0	0	0	0
WATER	0	0	0	0	0.0067	0	0	0	0	0	0	0.0332	0	0	0.9969	0	0
H ₂ SO ₄	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.0066
NAOH	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0.0075	0.0475	0	0	0	0	0	0
ZNCL ₂	0	0	1	0.001	0.0010	0.0010	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
ETHANOL	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0.1254	0.4516	0.0610	0.9987	0.9948	0.0001	0	0

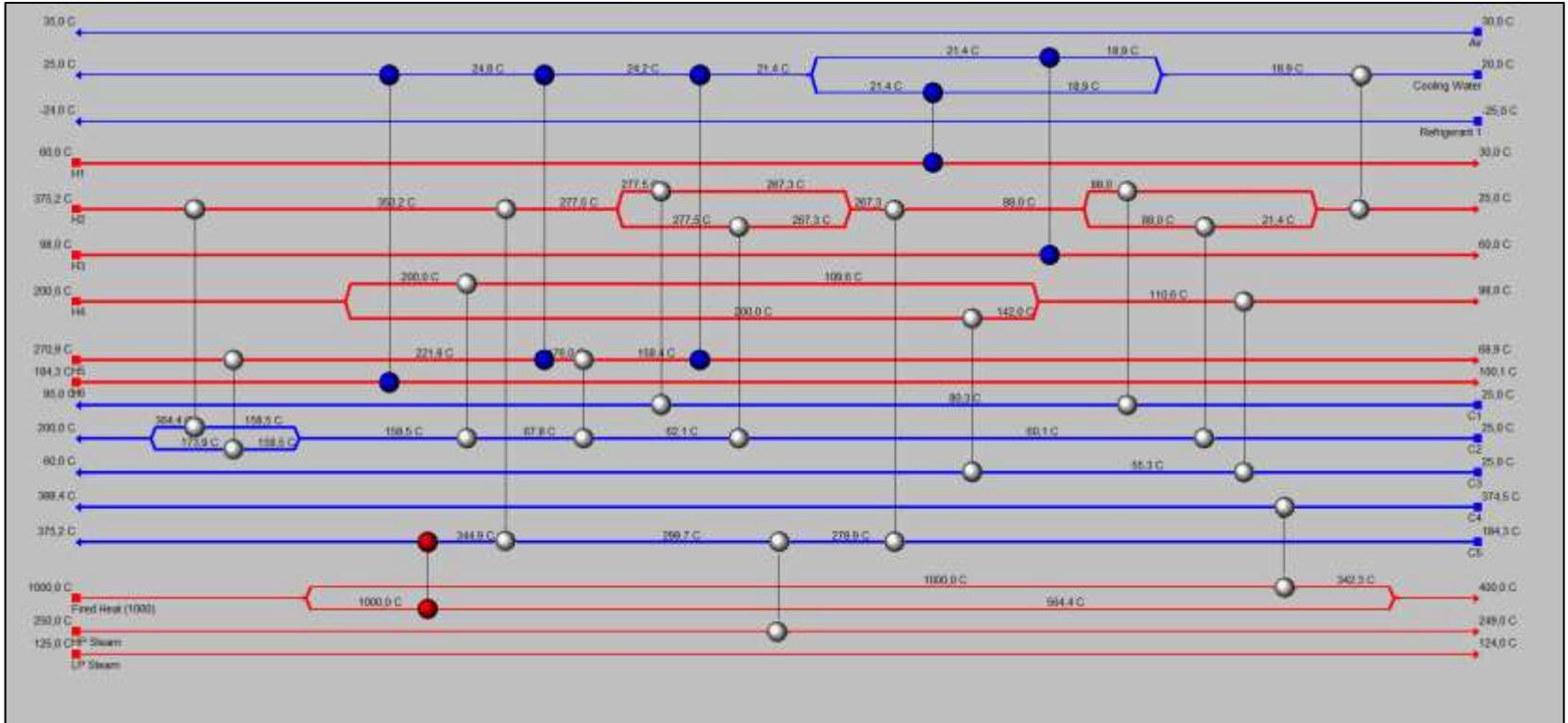
Fuente: El autor

Figura 30. HEN Diseñada - Caso 3 Producción de biodiesel refinado a partir del procesamiento de 280,000 kg/día de aceite de microalgas con 10 % (masa) de FFA's a través de etapas secuenciales de esterificación en medio ácido y transesterificación en medio básico con metanol.



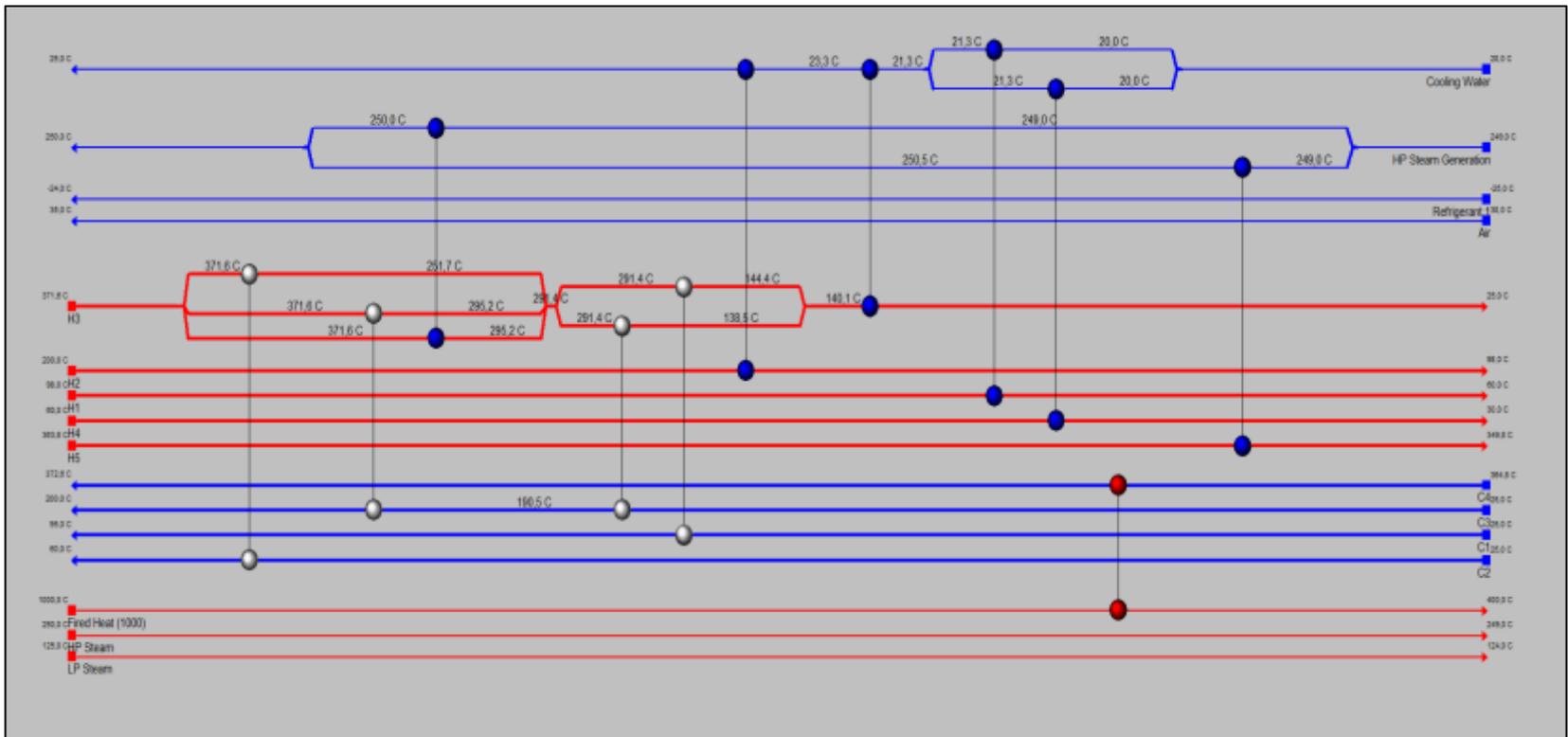
Fuente: El autor

Figura 31. HEN Diseñada - Caso 4 Producción de biodiesel refinado a partir del procesamiento de 280,000 kg/día de aceite de microalgas con 10 % (masa) de FFA's a través de etapas secuenciales de pre-tratamiento con glicerol en presencia de ZnCl₂ y transesterificación en medio básico con metanol.



Fuente: El autor

Figura 32. HEN Diseñada - Caso 5 Producción de biodiesel refinado a partir del procesamiento de 280,000 kg/día de aceite de microalgas con 10 % (masa) de FFA's a través de etapas secuenciales de pre-tratamiento con glicerol en presencia de $ZnCl_2$ y transesterificación en medio básico con etanol.



Fuente: El autor

Anexo G COMPARACIÓN DE LOS REQUERIMIENTOS ENERGÉTICOS DE LOS CINCO CASOS DE ESTUDIO

Comparación de los requerimientos energéticos de los cinco Casos de Estudio

	CASOS														
	1			2			3			4			5		
	Caso Base	Caso Integradado	%R	Caso Base	Caso Integradado	%R	Caso Base	Caso Integradado	%R	Caso Base	Caso Integradado	%R	Caso Base	Caso Integradado	%R
Calentamiento, kJ/h	1.62 x10 ⁷	8.63 x10 ⁶	46.7	1.46 x10 ⁶	1.26 x10 ⁶	13.3	1.42 x10 ⁷	2.08 x10 ⁶	85	2.68 x10 ⁷	1.48 x10 ⁷	32	1.58 x10 ⁷	1.08 x10 ⁷	31.6
Enfriamiento, kJ/h	8.55 x10 ⁶	9.99 x10 ⁵	88.3	1.14 x10 ⁶	1.01 x10 ⁶	11.3	5.85 x10 ⁶	1.92 x10 ⁶	67	1.43 x10 ⁷	2.24 x10 ⁶	56.9	1.35 x10 ⁷	8.58 x10 ⁶	37.9
Número de unidades	8	15	-	-	-	-	11	20	-	11	21	-	9	12	-

Fuente: El autor

Donde:

%R: Porcentaje de reducción