



UNIVERSIDAD DE CONCEPCIÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA



**ANÁLISIS EXERGOECONOMÓNICO Y EXERGOAMBIENTAL DE UNA
PLANTA DE VAINILLINA A PARTIR DE LIGNINA**

POR

Paula Ignacia Arrepol Luengo

Memoria de Título presentada a la Facultad de Ingeniería de la Universidad de Concepción para
optar al título profesional de Ingeniera Civil Química

Profesores Guías

Teresita Marzialetti

Braulio Morales

Profesor Comisión

Fernando Márquez

Enero 2024

Concepción (Chile)

© 2024 Paula Ignacia Arrepol Luengo

© 2024 Paula Ignacia Arrepol Luengo

Se autoriza la reproducción total o parcial, con fines académicos, por cualquier medio o procedimiento, incluyendo la cita bibliográfica del documento.

*A Olivia, mi sol.
y a mí.*

Agradecimientos

Si me hubieran contado el primer año como iba a estar terminando la carrera, jamás lo hubiera imaginado. Ha sido un viaje difícil, doloroso, inesperado, lleno de sorpresas y giros en la trama, pero hermoso, lleno de apañe, amor, amistad y muchísimo crecimiento personal.

Estos años en la universidad han sido de los mejores años de mi vida (hasta el momento), muchas personas me lo dijeron, pero vivirlo es increíble. Aunque haya sido interrumpida por una pandemia mundial, han existido innumerables desafíos que no pensé que sería capaz de sobrellevar y en cada uno de ellos me he sorprendido a mí misma y lo he logrado y he crecido.

Nada de lo que soy sería posible sin mis amigos, mi familia y mi convicción personal (mi psicóloga). Quiero agradecer a cada una de las personas que han logrado que estos años en mi vida sean los mejores hasta el momento. Las amistades son para mí un pilar fundamental en la vida, vale más tener amigos que tener plata.

Gracias a mis compas, Toña, Analee, Feña, Nathalie y Felipe, por soportarme en proyecto, por siempre compartir una sonrisa y un buen momento para alivianar momentos de estrés, por ser personas de luz y siempre compartir sus lindas energías conmigo.

A Javier, Ara, Cecilia, Óscar, María Fernanda, Sofía y Martín por una grandiosa amistad, por verme crecer, por ser unas increíbles personas, apoyarme en tantos momentos importantes, por siempre desear lo mejor y porque la vida no sería entretenida sin ustedes.

Mis queridos Víctor, Tomás y Cristian, unas amistades que valen su peso en oro, los adoro con todo mi corazón, agradezco todas nuestras historias, carretes, llantos y estudios juntos, sé que son amistades que perduran en el tiempo y me siento afortunada de conocerlos.

Mis hermanas del alma, Antonia, Sofía y Javiera no existen palabras para expresar lo mucho que las amo, lo maravillosa que es su amistad, todo lo que hemos vivido juntas y lo que hemos crecido también, son las mejores tías que pude pedir para mi hija, gracias por salvarme la vida tantas veces y poder darle sentido otras tantas otras más.

Dicen que hace falta una villa para poder criar un hijo, yo lo he logrado solo con el apoyo de mi maravillosa familia, mis papás, mi hermano, Claire, mis padrinos y mis tíos. Agradezco toda la abnegada ayuda que me han entregado estos años, el amor incondicional y la simpatía, los gritos y los abrazos, nada de todo esto lo habría logrado de no ser por ustedes, los amo muchísimo.

Un agradecimiento especial a mis profesores, Teresita y Braulio, han sido increíbles guías dentro de esta memoria, me brindaron un apoyo que me hizo sentir muy cómoda y apoyada todo el tiempo, no me equivoqué en escoger profesor para la memoria, un cariño enorme para ambos.

Por último, a mi hija, Olivia, por ser la luz de mi vida, la felicidad de mis ojos y ser todo lo bueno que hay en este mundo. Me ayudaste a mantenerme serena y tranquila durante todo este proceso, siempre fuiste mi cable a tierra, me ayudas a recordar cual es mi foco, qué es lo importante, darme alegría todos los días y amar como si no hubiera un mañana.

Gracias a todos lo que me rodean en mi vida, soy una persona inmensamente afortunada y me agradezco a mí misma por nunca dejarme de lado, por siempre confiar en mí y porque me siento orgullosa de la mujer que me he convertido.

Abstract

This study achieved an exergoeconomic and exergoenvironmental analysis of the vanillin production process from lignocellulosic biomass. The study aimed to identify and quantify stages with high thermodynamic inefficiencies expressed in monetary costs and environmental impacts. Initially, the process was simulated using Aspen Plus v14 software, considering a production capacity of 0,23 ton/day of 98% vanillin purity. From the information provided by the software (properties of material and energy streams), the process yield was determined. Subsequently, the exergetic contents of each material and energy stream involved in the process were calculated, crucial aspects for evaluating efficiency and exergetic losses. This exergetic analysis constitutes the fundamental step for conducting the exergoeconomic and exergoenvironmental analysis of the plant.

In the exergoeconomic analysis, exergetic principles were combined with conventional economic analysis, assessing the acquisition, operation, and maintenance costs of each component (equipment) of the process. For the exergoenvironmental analysis, exergetic analysis was integrated with the Life Cycle Assessment (LCA) methodology. The Eco-indicator 99 impact assessment model was utilized to estimate the environmental impact caused by the extraction of raw materials, production, use, and disposal. The impact is expressed in points. (millipoints, mPt). This methodology allows us to quantitatively express the environmental impact of the purchase, maintenance, operation, and disposal stages of each process equipment. These tools allow evaluating the monetary and environmental costs associated with the thermodynamic inefficiencies of each process component.

The plant's exergetic efficiency is 34%, mainly associated with exergy destroyed by the leakage streams and equipment irreversibilities. The estimated cost of vanillin was 156 USD/kg with a molar purity of 98,5% and an environmental impact of 2.178 mPt/kg.

Finally, this study concludes that it is recommended to conduct an exergoenvironmental or life cycle analysis of the forest route for obtaining high-purity vanillin to determine a more suitable environmental impact score, as the environmental impact of vanillin was found to be different from the average organic compounds environmental impact. Additionally, it is concluded that there is equipment in the process that can be omitted, the D-101 condenser, due to its high economic and environmental cost of exergy destruction and its unnecessary need within the process.

Commented [TM1]: Termina el párrafo con una conclusión positiva, lo fantástico del trabajo. Tal vez debas agregar una oración completa con una conclusión positiva. Recuerda también que las conclusiones deben responder directamente a los objetivos específicos.

Sumario

Se llevó a cabo un análisis exergoeconómico y exergoambiental del proceso de producción de vainillina a partir de lignina. Con el objetivo de identificar y cuantificar las etapas con mayores ineficiencias termodinámicas expresadas en valores monetarios e impactos ambientales. En primera instancia, se simuló el proceso mediante el programa Aspen Plus v14, considerando una capacidad de producción de 0,23 ton/día de vainillina a 98% de pureza. A partir de la información entregada por el software (propiedades de las corrientes de materia y energía), se determinó el rendimiento del proceso. Seguidamente, se calcularon los contenidos exergéticos de cada corriente de materia y energía involucrada en el proceso.

En el análisis exergoeconómico, se combinaron los principios exergéticos con un análisis económico convencional, evaluando los costos de adquisición, operación y mantenimiento de cada componente del proceso. Para el análisis exergoambiental, se integró el análisis exergético con la metodología de Análisis de Ciclo de Vida (ACV). En este estudio, se empleó el modelo de evaluación de impactos Ecoindicador 99, centrado en un punto de vista de daños y expresado en puntos (milipuntos, mPt). Esta metodología permite expresar cuantitativamente, el impacto ambiental de las etapas de compra, mantenimiento, operación y mantención que tienen los equipos de proceso. Ambas herramientas permiten evaluar el costo monetario y ambiental asociado a las ineficiencias termodinámicas de cada componente del proceso.

La eficiencia exergética de la planta es de 34%, asociado principalmente a exergía destruida por corrientes de pérdida y por la exergía destruida causada por las irreversibilidades de los equipos. El costo estimado de la corriente de vainillina es de 156 USD/kg con una pureza de 98,5% molar y un impacto ambiental de 2.178 mPt/kg.

Finalmente, de este estudio se recomienda realizar un análisis exergoambiental o de ciclo de vida de la ruta forestal de la obtención de vainillina de alta pureza para determinar una puntuación de impacto ambiental más adecuada, ya que el impacto ambiental de la vainillina indicó ser diferente al impacto ambiental de los compuestos orgánicos promedio. Además, se concluye que hay un equipo del proceso que puede ser omitido, el condensador de D-101, por su alto costo económico y ambiental de la exergía destruida en este y su nula necesidad dentro del proceso.

Tabla de Contenidos

1. Introducción	1
2. Objetivos	3
2.1. Objetivo General	3
2.2. Objetivos Específicos	3
3. Marco teórico	4
3.1. Vainillina	4
3.2. Vainillina a partir de lignina	5
3.3. Análisis exergético	5
3.3.1. Exergía	6
3.3.2. Tipos de exergía	6
3.3.3. Balance de exergía	8
3.3.4. Análisis exergoeconómicos y exergoambientales	9
4. Metodología	12
4.1. Simulación del proceso	12
4.1.1. Descripción del proceso	12
4.1.2. Definición de componentes	14
4.1.3. Selección de modelo termodinámico y tipos de corriente	15
4.1.4. <i>Hierarchy blocks</i>	17
4.1.5. Descripción de equipos simulados	18
4.2. Análisis exergético	23
4.2.1. Balance exergético	23

4.2.2.	Estructura productiva del proceso -----	26
4.2.3.	Indicadores del análisis exergético -----	27
4.3.	Costos económicos e impactos ambientales -----	30
4.3.1.	Análisis económico -----	30
4.3.2.	Análisis Ambiental -----	35
4.3.3.	Balance de costos económicos e impactos ambientales -----	37
4.3.4.	Definición de ecuaciones auxiliares -----	39
4.4.	Variables exergoeconómicas y exergoambientales -----	42
5.	Resultados y Discusión -----	44
5.1.	Simulación del proceso -----	44
5.2.	Análisis exergético -----	45
5.3.	Análisis exergoeconómico y exergoambiental -----	50
6.	Conclusiones -----	59
7.	Bibliografía -----	60
Anexo A	-----	65
Biomasa lignocelulósica	-----	65
Anexo B	-----	69
Anexo C	-----	70
Anexo D	-----	77

Lista de tablas

Tabla 1 Compuestos seleccionados en Aspen Plus para llevar a cabo la simulación	14
Tabla 2: Resumen de las secciones según la metodología de simulación.....	15
Tabla 3: Resumen de data ingresada para los destiladores	20
Tabla 4: Resumen de especificaciones ingresadas para los intercambiadores de calor	21
Tabla 5: Flujo y fracción máxicos de la salida del reactor	21
Tabla 6: Exergías químicas estándar para los compuestos tabulados	24
Tabla 7: Exergías químicas estándar calculados mediante métodos contribucionales	24
Tabla 8: Estructura productiva del proceso de producción de vainillina	27
Tabla 9: Resumen de los costos de compra de los equipos.....	34
Tabla 10: Resumen de costos de suministros.....	34
Tabla 11: Composición y puntuación de cada uno de los equipos del proceso	35
Tabla 12: Impacto ambiental de la construcción de los equipos principales del proceso.....	36
Tabla 13: Valores de impacto ambiental para los suministros del proceso	37
Tabla 14: Ecuaciones para estimación de costo económico e impacto ambiental.....	38
Tabla 15: Balances económicos por equipo.....	38
Tabla 16: Balance ambiental por equipo.....	39
Tabla 17: Ecuaciones auxiliares para el proceso.....	41
Tabla 18: Resumen comparativo de las corrientes de entrada y salida del reactor.....	44
Tabla 19: Exergía calculada para cada corriente del proceso	45
Tabla 20: Exergía de los dispositivos de calor o trabajo.....	47

Tabla 21: Costo exergético y exergoambiental de cada corriente del proceso de producción de vainillina.....	50
Tabla 22: Variables exergoeconómicas y exergoambientales del proceso	55
Tabla 23: Datos de cada corriente de la simulación.....	70
Tabla 24: Distribución de tamaño de partícula de la lignina	77
Tabla 25: Distribución de tamaño de partícula de la vainillina	77

Lista de figuras

Figura 1: Estructura química de la vainillina.....	4
Figura 2: Diagrama de bloques de la producción de vainillina a partir de lignina	13
Figura 3: Simulación de producción de vainillina destacando secciones del proceso y las corrientes definidas con un tipo diferente al convencional.	17
Figura 4: Interior del bloque hierarchy F-101.....	18
Figura 5: Diagrama de flujo del proceso de producción de vainillina desde lignina.....	29
Figura 6: Diagrama Sankey de la exergía del proceso.....	48
Figura 7: Razón de destrucción de la exergía de cada equipo presente en el proceso.....	49
Figura 8: Costo económico de destrucción asociado al costo específico de combustible de cada equipo y a la exergía de destrucción	54
Figura 9: Impacto ambiental asociado a la destrucción de la exergía en cada equipo o componente del proceso.....	57
Figura 10: Factores exergoeconómicos y exergoambientales de los componentes o equipos del sistema	58
Figura A1: Representación esquemática de la ubicación y estructura de la lignina en la biomasa lignocelulósica [6].	65
Figura A2: los tres monolignoles, los componentes básicos de la lignina [15].....	66
Figura A3: Subunidades aromáticas de la lignina [59].....	66
Figura A4: Abundancia de las unidades primarias de la lignina en diferentes tipos de plantas [59]	67
Figura A5: Oxidación de unidad guaiacil [9]	67
Figura A6: Tipos y frecuencias de los enlaces de lignina en madera blanda y dura [8].....	67
Figura A7: Fragmento de una madera dura, Letras identificadas en figura A6 [8]	68

1. Introducción

Existen intereses ambientales, tecnológicos y económicos que impulsan a las industrias a utilizar fuentes alternativas de materias primas y materiales que provengan directamente de biomasa o de su procesamiento para reemplazar las aquellas provenientes del petróleo o recursos petroquímicos. La valorización de la biomasa lignocelulósica representa una alternativa prometedora y sustentable para la producción de combustibles, químicos y energía [1], bajo el concepto de biorrefinerías.

En este contexto se puede encontrar a la lignina que es una macromolécula fenólica tridimensional que actúa como componente estructural y de cohesión de las paredes de la célula en plantas vasculares. Es un polímero que constituye entre un 15 y un 25% en peso de la biomasa vegetal. Es de particular interés, ya que comprende la mayor fuente renovable de compuestos aromáticos en el mundo [2].

La principal fuente de lignina es el licor negro de la industria de pulpa y papel, donde el proceso Kraft abarca el 90% de su producción [1]. Actualmente, menos del 2% de la lignina producida se aprovecha para fabricar otras sustancias, como adhesivos, surfactantes y agentes quelantes, entre otros [3]; esto desperdicia valiosos recursos renovables y causa contaminación ambiental, ya que el 98% restante se combustiona para producir vapor de alta presión y electricidad [4].

Los principales desafíos de convertir la lignina en productos químicos o materiales con valor agregado están relacionados con su heterogeneidad inherente y su alto grado de condensación durante el proceso de fabricación de pulpa Kraft [5].

A escala industrial, el fenol que se obtiene en mayor cantidad a partir de la despolimerización de la lignina es la vainillina. La vainillina se encuentra en varios aceites esenciales y plantas, pero la mayor concentración del compuesto está en la planta de vainilla (*Vanilla planifolia*), que se cultiva de manera natural principalmente en Madagascar. El método de obtención por extracción de aceites naturales alcanza a cubrir menos del 1% de la demanda actual del compuesto aromático [1, 6]. El mercado de la vainillina en el año 2022 superó los \$472 millones de dólares y se prevé un crecimiento importante al 2027 que podría llegar a los \$706 millones de dólares [7].

La vainillina es el aroma más producido en el mundo usado ampliamente como saborizante y fragancia en alimentos y cosméticos, y como intermediario para la síntesis de variados compuestos químicos de segunda generación y farmacéuticos [8, 9]. Esto se debe a que la vainillina es un aromático inocuo con grupos funcionales reactivos que pueden ser químicamente modificados.

En el campo de la ingeniería y de la producción industrial es fundamental evaluar y optimizar los procesos con el fin de maximizar la eficiencia y minimizar el impacto ambiental. En este contexto, el concepto de exergía ha surgido como una herramienta valiosa para el análisis de la calidad de la energía y la evaluación de los recursos disponibles en un sistema o proceso [10].

La exergía se define como la porción de la energía que es potencialmente útil para realizar trabajo. A diferencia de la energía total, la exergía considera tanto la cantidad de energía como su calidad. Por lo tanto, el análisis exergético se centra en determinar cómo se utiliza y se pierde la energía en un proceso o sistema abierto. La calidad de la exergía se relaciona con la capacidad de la energía para realizar trabajo y este enfoque más detallado ayuda a identificar oportunidades para mejorar la eficiencia en la conversión y utilización de la energía. Además, proporciona una comprensión más precisa de los posibles impactos ambientales asociados con los procesos energéticos. [11].

Sin embargo, es necesario realizar análisis exergoeconómicos y exergoambientales para evaluar adecuadamente la viabilidad económica y el impacto ambiental de este proceso o sistema. El análisis exergoeconómico combina los principios de la termodinámica con los aspectos económicos permitiendo evaluar la eficiencia energética de los equipos del proceso. Esto proporciona una visión integral de la rentabilidad del proceso y ayuda a identificar áreas donde se pueden implementar mejoras para maximizar tanto la eficiencia como la rentabilidad [11].

Por otro lado, el análisis exergoambiental se enfoca en cuantificar el impacto ambiental asociado al proceso o sistema, en este estudio será la producción de vainillina desde lignina Kraft, a partir de elementos de la Evaluación de Ciclo de Vida. Esta evaluación permite asociar el impacto ambiental a cada etapa del proceso de forma cuantitativa y, al integrarla con el análisis exergético, permite visualizar el impacto asociado a las pérdidas o irreversibilidades del proceso [12].

2. Objetivos

2.1. Objetivo General

Analizar los aspectos exergoeconómico y exergoambiental de una planta productora de vainillina a partir de lignina Kraft.

2.2. Objetivos Específicos

1. Desarrollar un modelo de simulación del proceso industrial en Aspen Plus v14 para determinar las propiedades termodinámicas (masa, energía y exergía) de las corrientes involucradas.
2. Analizar las eficiencias y pérdidas exergéticas para cada componente de la planta.
3. Evaluar el comportamiento económico y ambiental del proceso de producción de vainillina desde lignina Kraft a través del análisis exergoeconómico y exergoambiental.

3. Marco teórico

3.1. Vainillina

La vainillina (4-hidroxi-3-metoxibenzaldehído) es un compuesto orgánico aromático que se encuentra naturalmente en la vaina de la vainilla, su estructura química está representada en la figura 1. La vainillina se utiliza mucho en la industria alimentaria y en la de fragancias por su sabor y aroma característicos.

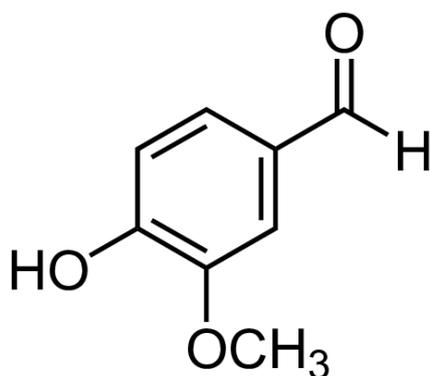


Figura 1: Estructura química de la vainillina

La historia de la vainillina se remonta a los antiguos pueblos mesoamericanos, quienes cultivaban y utilizaban la vaina de vainilla como especia y aromatizante. Sin embargo, la extracción de la vainillina de la vaina de vainilla en contextos actuales es un proceso costoso, laborioso y volátil. Esto se debe, principalmente, a que se necesitan 40.000 flores de vainilla, polinizadas a mano, para poder producir sólo un kilogramo de vainillina pura, con un valor comercial que fluctúa entre USD \$1.200 y \$4.000 [13], lo que la posiciona como la segunda especia más cara después del azafrán, que tiene un costo de más de USD \$8.000 por kilogramo.

Anualmente sólo se producen 50 toneladas de vainillina natural, menos del 1% de la demanda mundial actual del saborizante, lo que ha llevado al desarrollo de métodos alternativos para su producción [14].

El déficit de la oferta se suple con la vainillina sintética derivada de la industria petroquímica (85%) y por la vainillina producida desde lignosulfonatos (15%). La empresa noruega Borregaard es la única en el mundo que produce vainillina a partir de lignina [15].

El mercado actual comercializa principalmente la vainillina que se produce sintéticamente a partir de productos petroquímicos, lo que plantea preocupaciones sobre la sustentabilidad y el impacto ambiental de esta ruta al utilizarse recursos no renovables en su proceso de producción. La creciente demanda de ingredientes naturales y sostenibles en la industria alimentaria y de fragancias [7] ha generado gran interés por el desarrollo de métodos de producción de vainillina a partir de fuentes renovables, como la lignina.

3.2. Vainillina a partir de lignina

La mayor parte los residuos de lignina en la industria se desechan o se queman como combustible de bajo grado, lo cual no sólo es un desperdicio de recursos, sino que también genera un grave problema de contaminación ambiental. Paradójicamente, la lignina representa la única fuente renovable de productos químicos aromáticos y la segunda mayor fuente renovable de carbono. Por lo tanto, la conversión directa y eficiente de lignina a moléculas discretas, compuestos aromáticos de baja masa molar o moléculas plataforma monoméricas para la producción de polímeros es un gran desafío y una interesante oportunidad de economía circular [16].

Los principales desafíos de la despolimerización y conversión de la lignina para producir vainillina de alto rendimiento son los siguientes: la lignina está compuesta por tres unidades de fenilpropano, contiene una estructura compleja que es difícil de transformar, el bajo rendimiento de vainillina generada, y el costo de purificación de vainillina [17].

Una descripción más completa de la estructura de la lignina y sus unidades de fenilpropano se reportan en el anexo A.

3.3. Análisis exergético

El análisis exergético es una herramienta fundamental en la industria que evalúa y cuantifica la eficiencia real de los procesos y sistemas energéticos. A diferencia de otras métricas energéticas tradicionales, la exergía considera la calidad y utilidad de la energía, teniendo en cuenta tanto las pérdidas irreversibles como las transformaciones útiles que ocurren en un sistema. Al aplicar el análisis exergético, se puede identificar de manera precisa las fuentes de ineficiencia y las oportunidades de mejora en los procesos industriales, lo que permite tomar decisiones informadas y optimizar el uso de recursos energéticos. En este sentido, el análisis exergético se presenta como una herramienta imprescindible para alcanzar una mayor sostenibilidad, reducir costos operativos y minimizar el impacto ambiental en la industria actual [18].

El análisis exergético tiene como objetivo identificar la ubicación, la fuente y la magnitud de ineficiencias termodinámicas reales en un proceso dado [19]. Utiliza los principios de conservación de masa y energía en conjunto con la segunda ley de la termodinámica para el análisis, diseño y mejoramiento de un sistema [11]. Este análisis permite dar origen a los análisis exergoeconómico y exergoambiental, los cuales provienen de la vinculación de la termodinámica con el análisis económico y de ciclo de vida, respectivamente. La extensión de estas herramientas y su forma de uso se detallarán en las secciones siguientes [18].

3.3.1. Exergía

La exergía es un concepto fundamental en termodinámica que representa la máxima porción de energía que está disponible en un sistema para realizar trabajo útil cuando éste alcanza el equilibrio con su entorno [18, 20, 12]. Este entorno, llamado también ambiente de referencia, se supone infinito, en equilibrio y que incluye todos los demás sistemas. Además, es necesario que se encuentre completamente definido, tanto su presión, temperatura y composición química, puesto que los resultados de los análisis dependen de estos valores [11, 21].

Es importante destacar las diferencias entre los conceptos de energía y exergía. La energía fluye hacia y desde un sistema con flujos de masa, transferencia de calor e interacciones de trabajo, la energía se conserva siguiendo la primera ley de la termodinámica. La exergía, por otro lado, aunque es similar en algunos aspectos como las unidades de medida (Joules), representa una medida cuantitativa de la calidad de una energía o material. Más rigurosamente, la exergía es la medida de la capacidad de realizar trabajo de una variedad de corrientes que atraviesan un sistema [11].

La exergía consumida durante un proceso es proporcional a la entropía creada dadas las irreversibilidades asociadas al sistema. La exergía siempre es destruida en procesos reales, parcialmente o de manera completa, en línea con la segunda ley de la termodinámica. La exergía destruida es la responsable que las eficiencias reales sean menores que las eficiencias teóricas de un sistema [21].

3.3.2. Tipos de exergía

Como la energía, la exergía puede ser transferida o transportada a través de los límites de un sistema. Por cada tipo de energía transferida o transportada hay una exergía correspondiente que realiza la misma acción [11].

La exergía de una corriente de materia se puede dividir en distintos componentes. En ausencia de efectos nucleares, magnetismo, electricidad y tensión superficial, la ecuación 1 expresa la exergía [18].

$$\dot{E}x = \dot{E}x_k + \dot{E}x_p + \dot{E}x_{ph} + \dot{E}x_{ch} \quad (1)$$

Donde $\dot{E}x_k$ es la exergía cinética, $\dot{E}x_p$ la exergía potencial, $\dot{E}x_{ph}$ la exergía física y $\dot{E}x_{ch}$ la exergía química.

Las energías cinética y potencial son formas ordenadas de energía, por ende, pueden convertirse completamente en trabajo. Por lo tanto, cuando se evalúan en relación con los niveles de los datos del estado de referencia, son iguales a las exergías cinética y potencial, que se expresan como en las ecuaciones 2 y 3, respectivamente [18].

$$\dot{E}x_k = \dot{m} \frac{v_0^2}{3} \quad (2)$$

$$\dot{E}x_p = \dot{m} g_E z_0 \quad (3)$$

Donde, \dot{m} es el flujo másico de la corriente, v_0 es la velocidad del fluido relativa a la superficie de la tierra, z_0 es la altura sobre el nivel del mar de la corriente y g_E es la aceleración gravitacional.

Los otros dos tipos de exergía provienen de energías dependientes de la entropía, consideradas desordenadas. Estas exergías se pueden determinar al tener en consideración los dos componentes en estudio: el sistema o la corriente, y su entorno.

La exergía física es definida como la máxima cantidad de trabajo obtenible cuando la corriente de la sustancia traslada su estado inicial a uno definido por el ambiente mediante procesos físicos, involucrando sólo la interacción térmica con el ambiente. La ecuación 4 representa la expresión detallada [18].

$$\dot{E}x_{ph} = (H - H_0) - T_0(S - S_0) \quad (4)$$

Los parámetros H y S representan la entalpía y la entropía de la corriente a su temperatura correspondiente. Por otro lado, H_0 y S_0 son las entalpías y entropías en el estado de referencia a la temperatura de referencia (T_0).

Luego, el concepto de exergía química se define como la cantidad máxima de trabajo obtenible cuando una sustancia se traslada del ambiente de referencia a otro estado, mediante procesos que involucran intercambio de sustancias sólo con el ambiente [18]. Para las sustancias puras, existen diferentes métodos para obtener el valor de la exergía química, como lo son el de especies de referencia y el de grupos contribucionales. Los valores de exergía química estándar de las

sustancias más comunes se encuentran tabuladas en textos [18, 22]. Para el caso que no exista información tabulada para una sustancia y se conoce la estructura de la molécula, se hace uso del método de grupos contribucionales, que expresa la exergía química estándar mediante la ecuación 5,

$$Ex_{ch}^0 = \sum N_{gf} Ex_{gf}^0 \quad (5)$$

Donde Ex_{gf}^0 es la exergía química estándar de un grupo funcional específico presente en la molécula. Y N_{gf} es la cantidad de veces que dicho grupo funcional está presente en la molécula [22].

Para las corrientes que poseen mezcla de compuestos los métodos pueden clasificarse en dos: el método para mezclas líquidas y gaseosas, y el método para combustibles, biomasa, líquidos y sólidos. Para mezclas ideales que se conforman por sustancias que poseen un valor de exergía química estándar conocido, la exergía química de la mezcla se expresa a través de la ecuación 6.

$$Ex_{ch} = \sum x_i Ex_{ch,i}^0 + RT_0 \sum x_i \ln x_i \quad (6)$$

Donde R es la constante de los gases, x_i es la fracción molar de los compuestos en la corriente, y $Ex_{ch,i}^0$ es la exergía química estándar de cada uno de los compuestos presentes y T_0 la temperatura de referencia [18].

3.3.3. Balance de exergía

El balance de exergía es similar al balance de energía, con la diferencia fundamental de que, mientras el balance de energía es una afirmación de la ley de la conservación de la energía, el balance de exergía sigue la ley de la degradación de la energía. La degradación de la energía corresponde a la irremediable pérdida de energía debido que todos los procesos reales son irreversibles [18, 23].

El análisis exergético consta de un balance de exergía que se hace alrededor de un volumen de control de un sistema, involucrando todos los términos que participan en él. El balance para un sistema que recibe calor y produce trabajo puede ser descrito como la expresión 7 [18].

$$\sum_{entrada} \dot{E}x_i + \sum_j \dot{Q}_j \left(1 - \frac{T_0}{T_j}\right) = \sum_{salida} \dot{E}x_i + \dot{W}_x + \dot{E}x_D \quad (7)$$

Donde \dot{Q}_j y \dot{W}_x son el calor y trabajo que interactúan con el volumen de control, $\dot{E}x_i$ es la exergía de cada una de las corrientes involucradas, $\dot{E}x_D$ es la exergía destruida en el sistema, T_0 es la temperatura de referencia y T_j es la temperatura promedio de todas las corrientes [23].

La destrucción de exergía ocurre porque en el sistema existen irreversibilidades asociadas a la generación de entropía [24], por lo que este término puede ser expresado mediante la ecuación 8.

$$\dot{E}x_D = T_0 \dot{S}_{gen} \quad (8)$$

Donde \dot{S}_{gen} corresponde a la entropía generada por el sistema. Esta relación llamada Gouy-Stodola indica que el consumo de exergía es proporcional a la creación de entropía [18, 23].

3.3.4. Análisis exergoeconómicos y exergoambientales

El análisis exergoeconómico es una metodología que combina el análisis exergético con el análisis económico para evaluar la eficiencia energética y la económica de un sistema. Su objetivo es identificar las ineficiencias termodinámicas y los costos asociados con el uso de recursos en sistemas energéticos y procesos industriales. El análisis exergoeconómico ayuda a determinar la contribución de cada componente o proceso al costo total del sistema, permitiendo tomar decisiones informadas para mejorar la eficiencia y reducir los costos operativos [12].

En el análisis y diseño de sistemas de energía, a menudo se usan técnicas que combinan disciplinas científicas (termodinámica) con disciplinas económicas (contabilidad de costos) para lograr diseños óptimos. Para los equipos de conversión de energía, la contabilidad de costos considera convencionalmente los costos unitarios basados en la energía. Diversos investigadores han recomendado que los costos se distribuirían mejor entre las salidas si la contabilidad de costos se basara en la cantidad de exergía termodinámica [23, 24, 25].

Una de las razones de esta afirmación es que la exergía, pero no la energía, a menudo es una medida consistente del valor económico, esto es debido a la consideración de los costos de las ineficiencias por parte de los análisis exergéticos. A partir de esta integración de ambos análisis, surgen metodologías de análisis económico basadas en exergía, como la exergoeconomía y la termoeconomía [26].

Otro enfoque para discutir los méritos de la termoeconomía es que identifica como importante la relación entre la tasa de pérdida termodinámica y el costo de capital de un proceso. El enfoque involucra examinar datos de los equipos de un proceso, y mostrar que existen correlaciones entre

los costos de capital y las pérdidas termodinámicas basadas en la segunda ley (pérdidas de exergía totales e interna) [25].

En uno de los primeros estudios sobre la integración de la termodinámica con la economía, se abordó de manera filosófica los principios de ciencia, entropía y economía de producción, formulando asimismo bases filosóficas para el concepto de termoeconomía y de ciencias económicas [27]. Años más tarde, se estudiaron de manera matemática la integración de los principios de conservación de la masa con los sistemas económicos y ambientales [28]. Ya a mediados de los 90, se recopilaron los estudios de distintos autores sobre la integración de los análisis económicos, y las modelaciones matemáticas propias de la economía, de la termodinámica y los balances de energía [29].

Además, se presentan las diversas aplicaciones del diseño de sistemas térmicos y la optimización de los procesos a nivel económico y exergético, entregando una perspectiva integrada de lo que ocurre en la industria de procesos con los principios de la termoeconomía [25].

Por otro lado, a medida que crece la conciencia ambiental, la sociedad se preocupa cada vez más por los problemas del agotamiento de los recursos naturales y la degradación del medio. Las industrias y las empresas han respondido a esta preocupación evaluando el efecto que tienen sus actividades sobre el medio y, en muchos casos, entregando productos "más ecológicos" o utilizando procesos "más ecológicos" [23].

El desempeño de los procesos industriales en relación con su impacto ambiental se ha convertido en una preocupación relevante, lo que lleva a muchas compañías a investigar formas de reducir y/u optimizar sus impactos al ambiente. Muchas empresas consideran ventajoso explorar formas de ir más allá del cumplimiento usando estrategias de prevención de contaminación y sistemas de gestión ambiental para mejorar su desempeño ambiental. Una herramienta valiosa para este trabajo es el análisis de ciclo de vida (ACV) [30].

El ACV es una metodología que representa un conjunto sistemático de procedimientos para compilar y examinar las entradas y salidas de materia y energía, y los impactos ambientales asociados, directamente atribuibles al producto o servicio a lo largo de su ciclo de vida. Un ciclo de vida son las etapas interrelacionadas de un sistema de producto o servicio, desde la extracción de los recursos naturales hasta la disposición final [25].

Al unir el análisis exergético con el ACV, se da origen a lo que se conoce como análisis exergoambiental. Este análisis examina los flujos de exergía y busca reducir las destrucciones de

exergía y mejorar la eficiencia y efectividad de los procesos y sistemas. Las pérdidas de exergía ocurren durante el tiempo de vida de un proceso. La reducción de estas pérdidas, particularmente las debidas al uso de formas de energía no renovables, ayuda a mejorar la sustentabilidad [25].

En uno de los primeros estudios que integró el estudio ambiental del ACV con el análisis exergético se realizó una comparación análoga con lo que ocurre en el análisis exergoeconómico y relacionó los impactos ambientales con las variables exergéticas, dando paso al análisis exergoambiental. En tal estudio se identificó los componentes o equipos del proceso más relevantes en cuanto a impactos ambientales y proveyó de información sobre mejoras en el diseño del proceso energético [24].

4. Metodología

La metodología utilizada para realizar el análisis exergoeconómico y exergoambiental de la planta de vainillina a partir de lignina simulada en Aspen Plus v14 consta de las siguientes etapas principales: diseño del proceso y simulación de la planta, análisis exergético del proceso, evaluación económica a partir de costos, evaluación de ciclo de vida de los componentes del proceso, y cálculo de variables exergoeconómicas y exergoambientales. Dichas etapas se desarrollan en las siguientes secciones.

4.1. Simulación del proceso

Se desarrollan y detallan los procedimientos, consideraciones y antecedentes utilizados para llevar a cabo esta etapa con el simulador Aspen Plus v14. Se describe el proceso de producción y componentes considerados en la simulación con sus respectivas reacciones, cinéticas y variables operacionales.

4.1.1. Descripción del proceso

Se llevó a cabo una simulación de oxidación en medio ácido de lignina Kraft de alta pureza para obtener vainillina. El diseño del proceso fue basado principalmente en la configuración entregada por Wontanyawat et al. [6] y las posteriores modificaciones realizadas por Popespu et al. [1], donde el diagrama de bloques propuesto está representado en la figura 2.

A partir de lo propuesto por Popespu et al. [1], se modificó la red de intercambiadores de calor, se agregó una torre de enfriamiento para el agua de servicio, se eliminó un destilador de la purificación de metanol y se agregó un filtro a la salida del cristalizador.

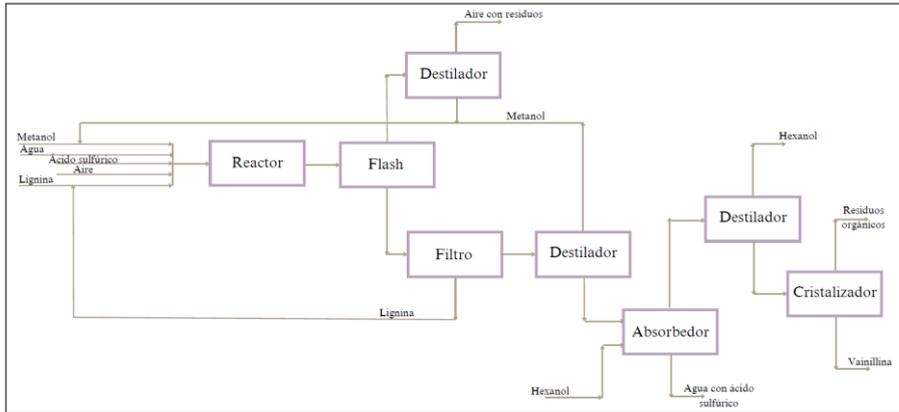
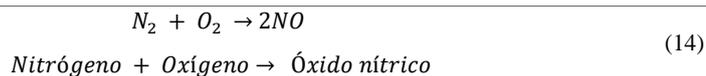
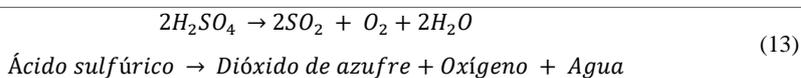
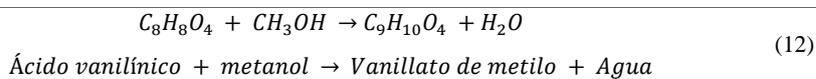
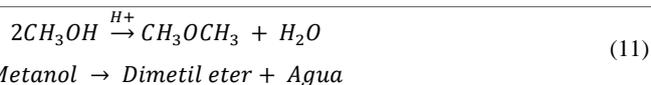
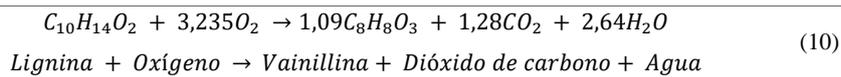
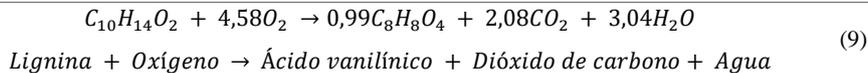


Figura 2: Diagrama de bloques de la producción de vainillina a partir de lignina

Los componentes iniciales de la corriente de alimentación son lignina Kraft, metanol, agua, ácido sulfúrico y aire. El agua y el metanol son el solvente, el metanol agiliza la reacción aumentando la selectividad hacia la vainillina al evitar las reacciones de condensación en la lignina. El ácido sulfúrico es usado para romper la estructura de la lignina Kraft, específicamente los enlaces β -O-4. Por último, el oxígeno del aire es el encargado de la reacción de oxidación del monolignol [6].

Las reacciones de oxidación utilizadas en la simulación son las siguientes.



Las reacciones 9 y 10 son las que dan lugar a los compuestos aromáticos principales. La reacción 11 es una degradación del cosolvente no deseada, donde se obtiene éter dimetílico como producto. Además, la reacción 12 corresponde a una reacción de esterificación del ácido vanilínico con el cosolvente, el metanol, obteniendo el vanillato de metilo. Finalmente, las reacciones 13 y 14 son reacciones en paralelo que se dan debido a las condiciones de temperatura y presión del reactor [31].

El proceso consta de cinco partes, la preparación de los componentes de alimentación, la reacción, la separación de fases, la purificación de la vainillina y el tratamiento de corrientes de servicio. En primera instancia, los reactivos se calientan hasta 210 °C y se comprimen hasta 48 bar, que son las condiciones de la reacción. Luego, la mezcla ingresa al reactor donde ocurre la formación de vainillina. La separación de fases ocurre en distintas etapas con torres de destilación, filtros y un absorbedor. Finalmente, la purificación del producto se realiza en un cristizador para obtener una pureza de 98,5%, muy cercano al 99% reportado por Wontanyawat et al. [6]. Se fijó una producción de 10 kg/hr de vainillina, siguiendo los valores descritos por Popescu et al. [1], lo que corresponde a un 0,1% de la demanda del mercado.

4.1.2. Definición de componentes

La identificación de los componentes involucrados en la simulación se encuentran detallados en la tabla 1; la lignina puede encontrarse como sólido o líquido dependiendo de la corriente, como se detalla en la sección 4.1.3. La vainillina también se puede encontrar como líquido o en su forma cristalina. El vanillato de metilo no se encuentra en la base de datos de Aspen Plus v14 por lo que se usó el módulo de *user defined* donde se dibuja su estructura molecular y luego se estiman sus propiedades químicas a través de NIST TDE (*National Institute of Standards and Technology/Thermo-Data Engine*) un *data bank* adicional con el que cuenta Aspen Plus v14.

Tabla 1 Compuestos seleccionados en Aspen Plus para llevar a cabo la simulación

ID Componente	Tipo	Nombre del componente	Alias
LIGNINA	Solid	4-PROPYLGUAIACOL	C10H14O2-N5
LIGNINA	Convencional	4-PROPYLGUAIACOL	C10H14O2-N5
AGUA	Convencional	WATER	H2O
OXIGENO	Convencional	OXYGEN	O2
NITROGEN	Convencional	NITROGEN	N2
DIOXIDO	Convencional	CARBON-DIOXIDE	CO2
VANILLIN	Convencional	VANILLIN	C8H8O3-D1
METANOL	Convencional	METHANOL	CH4O
ASULFURI	Convencional	SULFURIC-ACID	H2SO4

DIMETIL	Convencional	DIMETHYL-ETHER	C2H6O-1
METHYLVA	Convencional	-	-
VANI-SOL	Solid	VANILLIN	C8H8O3-D1
HEXANOL	Convencional	1-HEXANOL	C6H14O-1

Para ingresar la lignina sólida se requirió data no disponible en los bancos de Aspen, debiendo ingresar los parámetros de componentes puros manualmente a la sección de *Properties*. Estos son el modelo de volumen sólido (VSPOLY) y la capacidad calorífica sólida (CPSP01) que fueron obtenidos a partir de lo reportado por Aspen Tech [32] y tienen los siguientes valores

$$VSPOLY : C_1 = 0,0152 \text{ m}^3/\text{kmol}$$

$$CPSP01 : C_1 = -0,472915 \text{ cal}/(\text{mol K}) ; C_2 = 0,79267 \text{ cal}/(\text{mol K})$$

Por otro lado, como existen dos compuestos que se trabajan como sólidos, es necesario ingresar una distribución de tamaño de partícula (PSD, por sus siglas en inglés) para cada uno de los compuestos, tanto para la vainillina [33] como para la lignina [34], los cuales están tabulados en el Anexo D.

4.1.3. Selección de modelo termodinámico y tipos de corriente

La simulación se dividió en cuatro secciones: una general, una para simular el filtro, otra para simular la torre de enfriamiento y la cuarta para simular el cristalizador donde la vainillina está como compuesto sólido; en la tabla 2 se detalla cada sección y sus características.

Las cuatro secciones diferentes, llamadas *flowsheet section*, permiten fraccionar la simulación con tal de que diferentes equipos tengan diferentes tipos de corriente y/o se simulen con diferentes paquetes termodinámicos. Un resumen de estas *flowsheet sections* se encuentra en la tabla 2.

Tabla 2: Resumen de las secciones según la metodología de simulación.

Sección	Tipo de corriente	Paquete termodinámico
GLOBAL	Convencional	NRTL
COOLINGT	Convencional	NRTL-SK
LL	MIXCIPSD	NRTL
SOLIDS	MIXCIPSD	SOLIDS

Para seleccionar el paquete termodinámico que se utilizaría en cada sección, se recurrió a *Properties – Methods – Specifications – Flowsheet sections*. El tipo de corriente se definió utilizando *Simulation – Setup – Stream Class – Flowsheet*.

Por defecto el software trabaja con una sola sección llamada *GLOBAL* y usa el paquete termodinámico que se determine al inicio en *properties* y con una corriente convencional. Una corriente convencional significa que solo trabaja con fases líquidas y/o gaseosas.

Como para este caso se trabaja con compuestos sólidos, fue necesario realizar ciertos ajustes y aplicar algunas suposiciones en la simulación para lograr resultados más fidedignos.

En la figura 3 se muestra la simulación del proceso mostrando en color rojo las corrientes que son diferentes a las de carácter convencional, y los equipos destacados en verde son los que necesitan una diferenciación de sección. La sección *GLOBAL* se define con un paquete termodinámico *NRTL* tal como presentan Wongtanyawat et al. [6] y Popescu et al. [1], con corrientes de tipo convencional.

Como primera suposición, siguiendo la línea principal del proceso y contemplando los equipos en negro desde el mezclador M-101 al separador *flash* F-101 en la sección *GLOBAL*, se trabajó con la lignina líquida. Y como esta sale toda por la corriente S15 del equipo F-101, se realizó el primer cambio de sección a la llamada *SOLIDS* para poder entrar al filtro con compuestos sólidos, ya que este equipo solo funciona si hay un compuesto sólido en la corriente. Se realiza el cambio de sección usando el paquete termodinámico correspondiente al filtro [35].

De manera análoga a la sección, se hace el cambio de tipo de corriente oprimiendo la corriente a cambiar y seleccionando el tipo que corresponda. Para poder trabajar con sólidos en la sección *SOLIDS*, se trabajó con un tipo de corriente *MIXCIPSD*, por sus siglas en inglés, que se trata de una mezcla de compuestos sólidos convencionales con distribución de tamaño de partícula que está representada en rojo en la figura 3.

Por otro lado, para simular de mejor manera la separación líquido-líquido, el equipo absorbedor A-101 se simuló utilizando el paquete termodinámico *NRTL*, por lo que se realiza el siguiente cambio de sección a una llamada *LL*. Esto ocurre porque, aunque trabaja con el mismo paquete termodinámico que la sección *GLOBAL*, aún tiene restos de lignina que no se filtraron en el equipo FL-101, por lo que no se puede usar una corriente convencional y se mantiene la corriente tipo *MIXCIPSD*. Además, para poder lograr una mayor exactitud en la simulación del absorbedor se estimaron interacciones líquido-líquido de los diferentes componentes con *UNIFAC* definido en la sección *properties*.

Siguiendo con la trayectoria del proceso, el cristalizador CR-101 y el filtro FL-102, deben retornar a la sección SOLIDS, por lo que se realizó un cambio de sección, análogo al filtro FL-101.

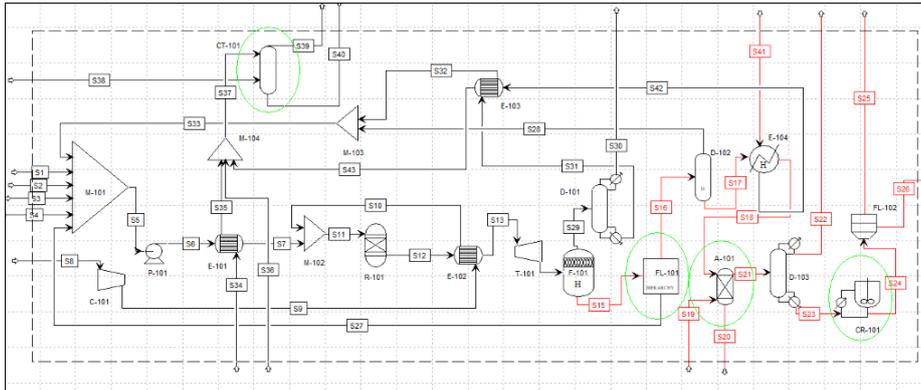


Figura 3: Simulación de producción de vainillina destacando secciones del proceso y las corrientes definidas con un tipo diferente al convencional.

Finalmente, la torre de enfriamiento CT-101 corresponde a la cuarta sección definida, donde la corriente se mantuvo del tipo convencional, pero definiendo la sección COOLINGT que trabaja con el paquete termodinámico NRTL-SK.

4.1.4. Hierarchy blocks

En la sección anterior se detallaron las diferentes secciones de la simulación y sus tipos de corriente. Aspen Plus v14 requiere que cada equipo esté conectado a corrientes del mismo tipo, tanto las que entran como las que salen; por ejemplo, como se ve en la figura 10, el filtro FL-101 tiene una corriente negra y dos rojas, lo que causaría un error en la simulación. Para solucionarlo, se utilizaron los bloques *Hierarchy* para unificar estos ajustes con su respectivo equipo en un solo bloque.

En la figura 4 se observa el bloque *hierarchy* del separador flash F-101 que consta del equipo original F-101 que es el bloque separador, un manipulador *ClChng* llamado CL-1 [36], que es el encargado de hacer el cambio de tipo de corriente, y un reactor *RStoic* que transforma la lignina líquida a sólida teórica [37]. Es importante recalcar que estos equipos CL-1 y R-102 representan ajustes virtuales de la operación unitaria a la que forman parte y no corresponden a equipamiento real, es por eso que están archivados en un bloque *hierarchy* para no causar confusión al lector cuando vea el diagrama principal del proceso.

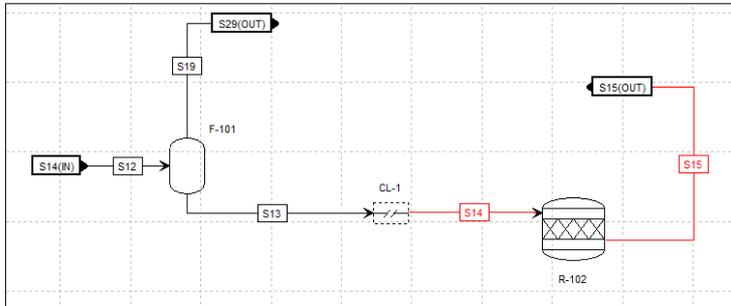


Figura 4: Interior del bloque hierarchy F-101

Existen otros tres bloques *hierarchy* presentes en la simulación principal que están configurados de manera análoga a lo descrito anterior y se identifican por la presencia de la letra H en su bloque, tal como puede observarse en la figura 3; estos bloques son el filtro FL-101, el destilador D-102 y el intercambiador de calor E-104.

De esta manera se logra cumplir con el requerimiento de Aspen Plus v14 de que cada equipo esté conectado a corrientes de igual tipo, tanto de entrada como de salida.

4.1.5. Descripción de equipos simulados

A continuación, se detalla la configuración de cada uno de los equipos dentro de la simulación para lograr el resultado esperado utilizando Aspen Plus v14. Se detallan los parámetros operacionales más relevantes tales como la temperatura, presión, datos de reacción o número de etapas, tal como corresponda para cada equipo.

a. Absorbedor

Este equipo se simula mediante una columna *Extract* y tiene la finalidad de remover la mayor cantidad de agua y ácido sulfúrico de la corriente, donde se utiliza el solvente hexanol [1] para absorber los compuestos aromáticos. Se determinan 10 etapas [38], donde la primera fase líquida tiene como componente clave el agua mientras que la segunda fase líquida tiene al hexanol. De esta forma, en la primera etapa sale la corriente correspondiente a la segunda fase líquida, que es una corriente rica en hexanol y compuestos aromáticos, y en la fase 10 sale la primera fase líquida con el agua, el ácido sulfúrico y trazas de hexanol. El equipo trabaja a una presión de un 1 bar y 25°C [38].

b. Bomba

La bomba prepara las corrientes de entrada para la presión que necesita el reactor. Se utiliza el equipo *pump* con una presión de descarga de 48 bar y una eficiencia del 80% [1].

c. Compresor

El compresor se modela con el bloque *Compr* de Aspen Plus v14, este equipo trabaja con aire ambiental a 1 bar y 25°C; se utilizó un compresor isentrópico con una presión de descarga de 48 bar y eficiencias isentrópicas y mecánicas del 80% cada una [1].

d. Cristalizador

El cristalizador es el equipo final donde la vainillina se purifica y se obtiene como cristal. Se utiliza el bloque *Crystallizer*, que como se mencionó anteriormente tiene su propio paquete termodinámico. Este equipo trabaja a 5°C y 1 bar [6] donde su modo de operación es *crystallizing* que es el método para realizar una cristalización y el modo de cálculo de saturación es mediante una función de solubilidad, con el modelo de Apelbat modificado descrito en la ecuación 15.

$$\ln(K_{sp}) = A + \frac{B}{T} + C * \ln(T) \quad (15)$$

Donde la temperatura es medida en Kelvin, K_{sp} es la solubilidad calculada, y A, B y C son constantes del modelo Apelbat modificado que tienen los siguientes valores [39]: 409,96, -21.954,9, -60,2, respectivamente.

Se determinó una reacción donde la vainillina líquida cristalizado que requiere tener a la vainillina definida en más de un estado de agregación; luego se definió el volumen del cristalizador en 4 m³ agregando el PSD manualmente.

e. Destilador (Columna de Destilación)

Primero se diseñó las columnas a partir del bloque DSTWU para obtener los parámetros como número de etapas, razón de destilado/alimentación, etapa de alimentación, el calor del condensador y del hervidor, y la razón de reflujo. El *software* establece una razón de reflujo de -1,3 que carece de sentido físico, pero para el programa este valor negativo se considera como un valor indeterminado y el mismo programa lo calcula.

Luego se utilizan los resultados calculados por Aspen Plus v14 para simular los destiladores definitivos mediante el bloque *RadFrac*, que es un destilador riguroso que cuenta con un hervidor

y condensador como equipos auxiliares. Los datos utilizados en cada destilador *RadFrac* se ven resumidos en la tabla 3.

Tabla 3: Resumen de data ingresada para los destiladores

	D-101	D-102	D-103
Número de etapas	4	13	10
Etapas de alimentación	2	5	5
Condensador	Parcial-Vapor	Total	Total
Hervidor	Kettle	Kettle	Kettle
Razón de reflujo	-	0,4453	0,2000
Calor de condensador	-4.200 kW	-	-
Calor de hervidor	-	207,08 kW	-
Razón de destilado - alimentación	0,7843	-	0,8390

Como se puede observar en la tabla 3, el destilador D-101 cuenta con un condensador parcial y se determina manualmente el calor que éste requiere mediante un balance de energía. Este equipo es innecesario y costoso ya que es un condensador total utilizado para condensar una corriente que contiene mayoritariamente gases como el aire, dióxido de carbono, éter dimetílico, entre otros. Son compuestos que tienen un punto de ebullición menores a cero, que se liberan al ambiente, por lo que no tiene mayor provecho condensarlo.

Para los datos de presión, todos se determinan en un 1 bar [6]. El resto de las opciones disponibles para simular este destilador se mantuvieron en la predisposición original [1], es decir, el método de cálculo en equilibrio, con las tres fases y una convergencia estándar.

f. Filtro

El filtro se utilizó para remover y recircular la lignina que no reaccionó en el reactor, para esto se utiliza un bloque *Cfuge* modelo separador de sólidos, donde la especificación de la separación es *carga líquida de salida sólida* y se define una fracción de sólidos en la salida sólida de 0,999 y una carga líquida en la salida sólida de 0,2. Además, se define una nitidez de separación de 0,95 para la clasificación de tamaño de partícula. El bloque se simula a 1 bar con una variación de temperatura de 10°C.

g. Flash

Se utiliza un separador flash para realizar la separación de fases a la salida del reactor, donde los gases de oxígeno, nitrógeno, dióxido de carbono, éter dimetílico, metanol y agua, se separan de la lignina no reaccionada, el ácido sulfúrico y los productos aromáticos. El bloque funciona a 50°C y 1 bar [1].

h. Intercambiadores de calor

Los intercambiadores de calor forman una red de integración de calor que fue optimizada por el software *Aspen Energy Analyzer*, que utiliza análisis *pinch para* identificar de manera eficaz las oportunidades de mejora en la eficiencia térmica de la planta, al determinar los puntos de *pinch* y evaluar la redistribución del calor de manera más eficiente en toda la red de intercambiadores.

Estos fueron simulados mediante el bloque *HeatX*, que es un bloque completo que permite una simulación rigurosa del intercambio, usando un modelo *shortcut* por defecto y a contracorriente, lo que permite una mayor eficiencia en el equipo [12]. Se diseñó especificando cada intercambiador con la temperatura de salida caliente o fría que se requiera según corresponda, donde se siguen las temperaturas descritas por Popescu et al. [1], detalladas en la tabla 4,

Tabla 4: Resumen de especificaciones ingresadas para los intercambiadores de calor

Intercambiador	Corriente que se especifica	Temperatura especificada
E-101	Salida de corriente fría	210°C
E-102	Salida corriente caliente	210°C
E-103	Salida corriente caliente	25°C
E-104	Salida corriente caliente	25°C

i. Reactor

El reactor se simuló mediante un bloque *RYIELD* a 48 bar y 210°C [31] y se definió un volumen de 5 m³ [31], lo cual resultó en un tiempo de residencia de 35 segundos. Esto es concordante con lo establecido por Werham [31].

Se usan los datos propuestos por Wontanyawat et al. [6] y Popescu et al. [1] para simular este equipo, como también las composiciones de salida del reactor, que se detallan en la tabla 5 y donde los datos ingresados al software son la fracción másica para cada componente.

Tabla 5: Flujo y fracción másicos de la salida del reactor

Compuesto	Flujo másico (kg/h)	Fracción másica (%)
Lignina	61,01	0,192
Ácido sulfúrico	35,39	0,111
Aire	23.608,74	74,678
Metanol	5.750,42	18,189
Agua	1.721,43	5,445
Vainillina	10,00	0,031
Vanillato de metilo	2,03	0,006
Éter dimetílico	139,11	0,440
Dióxido de carbono	266,24	0,842
Óxido nítrico	0,85	0,002
Dióxido de azufre	18,52	0,058

j. Torre de enfriamiento

Para poder enfriar una corriente de agua de servicio se añadió una torre de enfriamiento, la cual se simula con un bloque *RadFrac*, al igual que los destiladores, pero con una configuración diferente tal como describe Aspen Tech [40], que se describe a continuación.

El número de etapas se establece en tres, sin condensador ni hervidor y con dos corrientes de entrada, una del agua a enfriar en la etapa 1 y la otra del aire a usar en la etapa 3. La razón de alimentación tiene que ser 1:1 en fracción molar y una presión de 1 bar.

Para poder determinar el contenido de vapor que va a tener la corriente de salida de aire, se utiliza una *Property set* llamado *RELHUMIDITY* y se añade en la pestaña de especificación de diseño una nueva categoría, la cual es tipo *Property Value* con un *Target* de 80 para la corriente de producto y ahí se selecciona el *Property set* de *RELHUMIDY*. Todo esto determina que la humedad relativa de la corriente de aire sea de 80%.

Finalmente, se modifica el método de eficiencia utilizado en el equipo a *Murphree efficiency* con un valor de 75% para cada etapa del equipo. Además, para poder lograr que el bloque funcione sin ningún error, se definió al N_2 y O_2 como componentes Henry en el área de *Properties*. Se utilizó una sección diferente para este equipo con el paquete termodinámico *NRTL-SK*, como se detalló en la sección 4.1.2, siguiendo la metodología del centro de apoyo de Aspen tech [40].

k. Turbina

Dado que después del reactor todos los bloques funcionan a 1 bar de presión, se añadió una turbina a la salida del *RCSTR* para poder obtener energía eléctrica como subproducto.

Este equipo es modelado por un bloque *Compr*, pero en el modelo de turbina, se utiliza una isentrópica con una presión de descarga de 1 bar y eficiencias isentrópicas y mecánicas de un 80% en ambos casos.

En todos los equipos la convergencia se aumentó al máximo posible, con un número de iteraciones de 999 en cada equipo, para que no existiesen problemas con los ciclos del sistema.

4.2. Análisis exergético

El análisis exergético es el primer paso para realizar los estudios de sustentabilidad de un proceso y, en este caso, se hace una integración con los aspectos ambientales y económicos del proceso estudiado

4.2.1. Balance exergético

Una vez se finalizó la simulación del proceso se realizó el cálculo de la exergía de cada corriente para luego hacer el balance exergético de cada uno de los equipos.

Para ello fue necesario definir el estado de referencia del sistema. Para este caso, se seleccionó una temperatura de 25°C y una condición de 1 bar de presión. Además de considerar una composición atmosférica de 75,67% de $N_2(g)$; 20,35% de $O_2(g)$; 0,03% de $CO_2(g)$; 3,03% de $H_2O(g)$ y 0,92% de Ar(g) [12].

Como se mencionó en la sección 3.3.2, la exergía de una corriente se puede determinar mediante la ecuación 1, pero los efectos cinéticos y potenciales son despreciables para el presente estudio, por lo que la ecuación de exergía queda:

$$\dot{E}x_i = \dot{E}x_{ph,i} + \dot{E}x_{ch,i} \quad (16)$$

Donde $\dot{E}x_{ph,i}$ corresponde a la exergía física de la corriente y $\dot{E}x_{ch,i}$ es su exergía química, ambas en kW. Una descripción más detallada de la metodología de cálculo de ambos términos se presenta a continuación.

Exergía química

Recordando el concepto general de exergía como máxima cantidad de trabajo obtenible, la exergía química representa la energía interna de una sustancia que puede convertirse en trabajo mecánico cuando la sustancia se encuentra en equilibrio con su entorno. Es la cantidad máxima de trabajo que puede obtenerse al llevar una sustancia desde su estado actual hasta el estado de equilibrio con el ambiente.

Dado que la gran mayoría de las corrientes presentes en el sistema son mezclas de componentes, se hace uso de la ecuación 17 para calcular la exergía química.

$$Ex_{ch} = \sum x_i e_i^0 + RT_0 \sum x_i \ln x_i \quad (17)$$

Donde R es la constante de los gases con un valor de 8,314 kJ/(kmol K), x_i es la fracción molar de los componentes en la corriente; y e_i^0 es la exergía química estándar de cada uno de los componentes presentes en kJ/kmol. Los valores de exergía química estándar están en su mayoría tabulados en literatura. En la tabla 6 se resumen los valores obtenidos para los componentes presentes en este estudio según lo reportado por Kotas [18], Gharagheizi [41] y Wall [42].

Tabla 6: Exergías químicas estándar para los compuestos tabulados

Compuesto	Exergía química estándar (kJ/kmol)
Agua	3.120
Oxígeno	3.970
Nitrógeno	690
Dióxido de Carbono	20.140
Vainillina	3.990.890
Metanol	718.000
Ácido sulfúrico	161.010
Éter dimetílico	1.426.440
Hexanol	3.977.170
Óxido nítrico	88.900
Dióxido de azufre	313.400

Para los compuestos restantes que no se encuentran reportados, como la lignina y el vanillato de metilo, es necesario utilizar un método alternativo para estimar sus valores. En este caso se hizo uso del Método de Grupos Contribucionales. Este enfoque se basa en descomponer las moléculas complejas en grupos funcionales más simples y asignarle valores de exergía específicos; así, este método permite una evaluación más precisa de la exergía química, tal como expresa la ecuación 18:

$$e_i^0 = \sum N_{gf,i} e_{gf,i}^0 \quad (18)$$

Donde e_{gf}^0 corresponde a la exergía estándar asociada a cada grupo funcional de la molécula en kJ/kmol y N_{gf} corresponde a la cantidad de veces que se repite cada grupo funcional en la molécula. La tabla 7 detalla el cálculo a través de este método para ambos compuestos.

Tabla 7: Exergías químicas estándar calculados mediante métodos contribucionales

Grupo funcional	Exergía estándar e_{gf}^0 (kJ/kmol)	Lignina		Vanillato de metilo	
		N_{gf}	$N_{gf} e_{gf}^0$ (kJ/kmol)	N_{gf}	$N_{gf} e_{gf}^0$ (kJ/kmol)
-CH ₃	747.970	2	1.504.060	2	1.504.060
-OH (ring)	-47.570	1	47.570	1	47.570
-CH ₂ -	651.460	2	1.302.920	0	0
= CH - (ring)	568.280	3	1.704.840	3	1.704.840

= C – (ring)	0	2	0	3	0
–O –	-89.520	1	-85.520	2	-173.040
= O –	0	0	0	1	0
= C –	473.020	0	0	1	473.020
Total (kJ/kmol)			4.377.730		3.461.310

Exergía física

Por otro lado, la exergía física se define como la máxima cantidad de trabajo obtenible cuando una corriente traslada su estado inicial a uno definido por el ambiente mediante procesos físicos, involucrando sólo la interacción térmica con el ambiente, tal como expresa la ecuación 19:

$$Ex_{ph} = (H - H_0) - T_0(S - S_0) \quad (19)$$

Donde la entalpía (kJ/kmol) y la entropía (kJ/(kmol K)) se representan por H y S respectivamente; el subíndice 0 representa el estado de referencia mencionado anteriormente, y T_0 es la temperatura de referencia en Kelvin.

Es importante mencionar que esta fórmula puede no ser certera para corrientes que disten mucho del estado de referencia o que contengan más de una fase presentes en la corriente. Por lo que para ciertas corrientes de la simulación fue necesario hacer balances de exergía física, donde se supone que la exergía física es una propiedad conservativa en algunas unidades, como los mezcladores [43].

Exergía de los dispositivos de calor y trabajo

Una vez que se tienen calculados los valores exergéticos de las corrientes de materia, queda calcular la exergía de los dispositivos que generan y/o necesitan calor y trabajo. Basado en la descripción de exergía y el concepto de trabajo, la exergía de trabajo puede aplicarse a equipos que requieran de energía eléctrica y se define como:

$$\dot{Ex}_W = \dot{W} \quad (20)$$

Donde W es el trabajo en kW. Para el caso de la transferencia de calor, la exergía es calculada con la ecuación 21.

$$\dot{Ex}_Q = \left(1 - \frac{T_0}{T_j}\right) \dot{Q}_j \quad (21)$$

Donde T_0 es la temperatura en el estado de referencia, T_j es la temperatura promedio de las corrientes que están involucradas en la transferencia de calor y Q_j es el calor involucrado en el dispositivo en kW [11].

4.2.2. Estructura productiva del proceso

Un paso clave dentro del análisis exergético es la definición de la estructura productiva del proceso. Esta se realiza una vez que ya se tienen los contenidos exergéticos de todas las corrientes de materia y energía en el sistema, además del diagrama de flujo completo del proceso. La estructura productiva tiene relacionados tres conceptos claves, los combustibles, los productos y las pérdidas asociadas a cada equipo.

Los combustibles corresponden a la variación o gradiente de materia o energía que hacen posible el funcionamiento correcto de una unidad de proceso. Estos no necesariamente coinciden con las corrientes de entrada de la unidad. Por ejemplo, para enfriar una corriente caliente de un proceso, se requiere de un refrigerante en un intercambiador de calor. Según lo definido anteriormente, la diferencia de temperatura entre la salida y la entrada de esa corriente de refrigerante corresponde al combustible de ese intercambiador [12].

El producto de una estructura productiva, siguiendo la lógica del punto anterior, corresponde al cambio de materia o energía deseado en un proceso y que sucede gracias a la acción del combustible. Estos productos tampoco coinciden necesariamente con las corrientes de salida de una unidad. Por ejemplo, para el caso del enfriamiento mencionado en el párrafo anterior, el producto correspondería a la diferencia de temperatura en la corriente caliente de proceso que se quiere enfriar, pues corresponde al cambio deseado en tal equipo [12].

Las pérdidas, tal como dice su nombre, son los cambios no deseados en la unidad de proceso analizada; por ejemplo, en un separador, si una de las corrientes de salida no es utilizada en otra unidad de proceso y tampoco se considera un producto, se considera como una corriente no deseada. Esta se define como la pérdida de la operación unitaria [12].

La tabla 8 da a conocer la estructura productiva del proceso de producción de vainillina a partir de lignina. Este proceso se puede observar en la figura 5 para una mejor comprensión de lo definido en esta estructura productiva.

Tabla 8: Estructura productiva del proceso de producción de vainillina

Tag	Equipo	Combustible	Producto	Pérdidas
A-101	Absorbedor	S_{19}	$S_{21} - S_{18}$	S_{20}
P-101	Bomba	W_{P-101}	$S_6 - S_5$	—
C-101	Compresor	W_{C-101}	$S_9 - S_8$	—
CR-101	Cristalizador	Q_{CR-101}	$S_{23} - S_{24}$	—
D-101	Destilador	$S_{29} - Q_C + Q_R$	S_{31}	S_{30}
D-102	Destilador	$S_{16} - Q_C + Q_R$	$S_{17} + S_{28}$	—
D-103	Destilador	$S_{21} - Q_C + Q_R$	S_{23}	S_{22}
FL-101	Filtro	S_{15}	$S_{16} + S_{27}$	—
FL-102	Filtro	S_{24}	S_{26}	S_{25}
E-101	Intercambiador	$S_{34} - S_{35}$	$S_7 - S_6$	—
E-102	Intercambiador	$S_9 - S_{10}$	$S_{13} - S_{12}$	—
E-103	Intercambiador	$S_{31} - S_{32}$	$S_{43} - S_{42}$	—
E-104	Intercambiador	$S_{17} - S_{18}$	$S_{42} - S_{41}$	—
M-101	Mezclador	$S_1 + S_2 + S_3 + S_4 + S_{27} + S_{33}$	S_5	—
M-102	Mezclador	$S_{10} + S_7$	S_{11}	—
M-103	Mezclador	$S_{32} + S_{28}$	S_{33}	—
M-104	Mezclador	$S_{35} + S_{36} + S_{43}$	S_{37}	—
R-101	Reactor	S_{11}	S_{12}	—
F-101	Separador flash	S_{14}	$S_{15} + S_{29}$	—
CT-101	Torre enfriamiento	$S_{37} - S_{40}$	$S_{39} - S_{38}$	—
T-101	Turbina	$S_{13} - S_{14}$	W_{T-101}	—

4.2.3. Indicadores del análisis exergético

Existen dos principales indicadores del análisis exergético, la eficiencia exergética y la razón de destrucción de exergía

La eficiencia exergética de un proceso es una medida que evalúa cuánta de la exergía disponible en las corrientes de entrada se conservan o se convierten en trabajo útil para el proceso definido. Esta se define en la expresión 22.

$$\eta_{exergía} = \frac{\dot{E}x_p}{\dot{E}x_f} \quad (22)$$

Donde $\dot{E}x_p$ es la suma de las exergías de los productos del proceso, para este caso, serían la vainillina, la energía eléctrica obtenida de la turbina y el agua a temperatura ambiente. $\dot{E}x_f$ es la suma de las exergías de los combustibles requeridos en el proceso global, tales como la lignina, el agua, el aire, el metanol, el ácido sulfúrico y la energía eléctrica necesaria para el funcionamiento de algunos equipos.

La razón de destrucción de la exergía cuantifica el aporte que realiza cada unidad a la falta de eficiencia exergética en el sistema. Indica la proporción de exergía destruida de cada equipo en relación con la exergía de los combustibles del proceso. Cuanto mayor sea la razón de destrucción de exergía, mayor será la ineficiencia del proceso y mayores serán las oportunidades de mejora para reducir estas pérdidas, aumentar la eficiencia y minimizar el impacto ambiental asociado con la degradación de la energía. Esta se calcula mediante la siguiente ecuación:

$$y_{D,k} = \frac{\dot{E}x_{D,k}}{\dot{E}x_F} \quad (23)$$

Donde la exergía destruida se calcula mediante la ecuación 24:

$$\dot{E}x_{D,k} = \sum_{\text{combustible}} \dot{E}x_{i,k} - \sum_{\text{producto}} \dot{E}x_{i,k} \quad (24)$$

Que expresa el balance de exergía entre los combustibles de una unidad y los productos de esta.

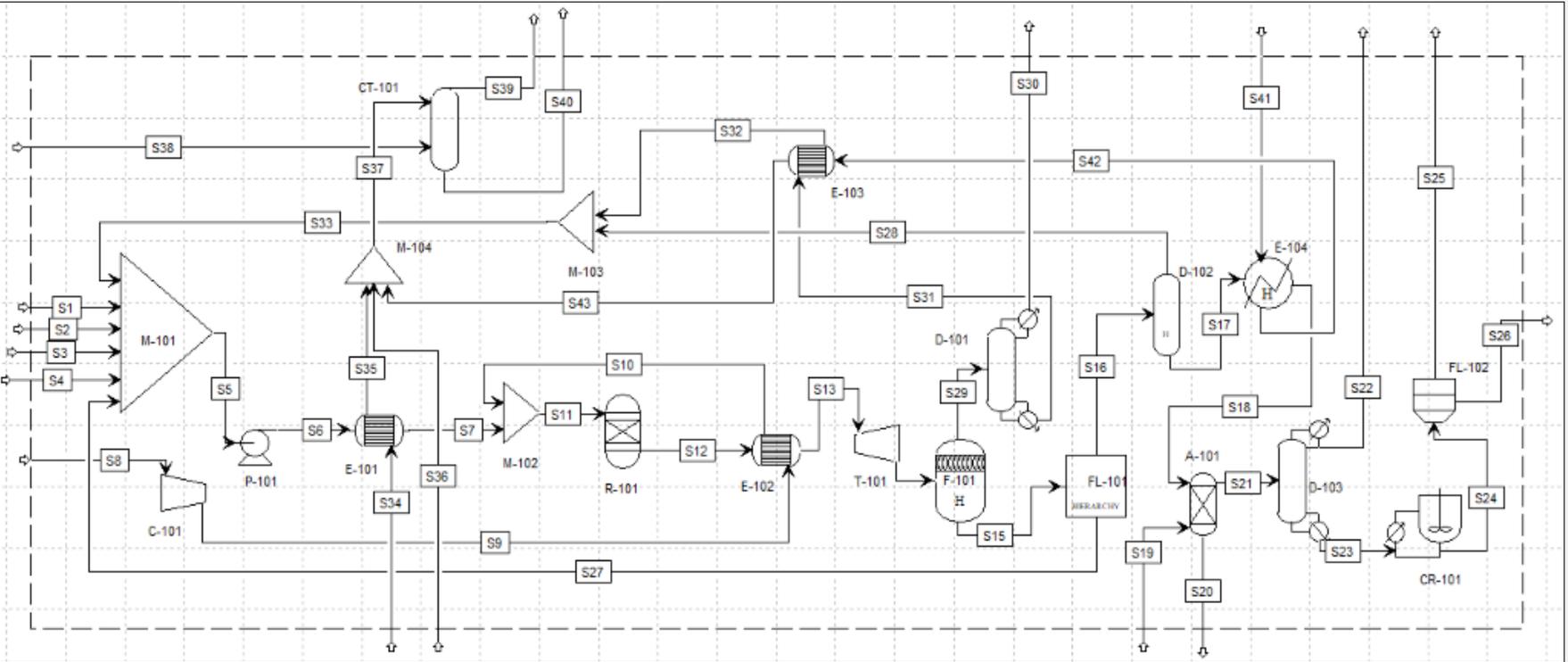


Figura 5: Diagrama de flujo del proceso de producción de vainillina desde lignina

4.3. Costos económicos e impactos ambientales

Una vez que ya se terminan los cálculos exergéticos, es momento de determinar los costos económicos e impactos ambientales de cada uno de los equipos y corrientes de entrada involucradas en el sistema. Estos son necesarios para poder realizar los análisis exergoeconómicos y exergoambientales. Para la estimación de costos económicos e impactos ambientales, se describe cada una de las metodologías a continuación.

4.3.1. Análisis económico

El análisis económico se centra en dos categorías, los costos anualizados de los equipos y la de los suministros del sistema, los cuales se detallan en esta sección.

I) Costo anualizado de equipos

El costo asociado a un componente corresponde a un valor anualizado del costo del equipo, incluyendo su compra, instalación y mantenimiento. Para un componente k, el costo anualizado se expresa mediante la ecuación 25, en USD/s [23].

$$\dot{Z}_k = \frac{CRF \varphi Z_k^o}{3600 N} \quad (25)$$

Donde \dot{Z}_k corresponde al costo de compra del equipo k en dólares, CRF es el factor de recuperación de capital, φ el factor de mantenimiento y N es la cantidad de horas anuales de operación de la unidad. El factor de mantenimiento se considera con un valor de 1,06 [12] y la cantidad de horas anuales en 7.200h [44].

El factor de recuperación de capital depende de la tasa de interés y de los años de funcionamiento de la planta según la ecuación 26.

$$CRF = \frac{i(1+i)^n}{(1+i)^n - 1} \quad (26)$$

Donde i corresponde a la tasa de interés, la cual se consideró con un valor de 10% (38) y n corresponde a los años de funcionamiento de la planta, donde se consideró 15 años de vida útil [12].

A continuación, se detallan las estimaciones de los costos de cada uno de los equipos, que en su mayoría fueron calculados mediante las correlaciones de Evans [45]. Excepto el caso del absorbedor y de los filtros, donde sus costos de compra fueron directamente estimados desde Aspen Plus v14.

Bomba

Para la bomba, se utilizó la correlación de Evans, donde se estima una bomba centrífuga de hierro fundido, donde la altura, el caudal y la potencia de esta se obtienen de la simulación y el costo de compra sigue la siguiente ecuación

$$Z_k^\circ = F_M F_T C_B \tag{27}$$

Donde,

$$\begin{aligned}
 F_M &= 1,35 & 50 < Q < 1.100 \text{ gpm} \\
 F_T &= \exp[b_1 + b_2(\ln Q \sqrt{H}) + b_3(\ln Q \sqrt{H})^2] & 300 < H < 1.100 \text{ ft} \\
 C_b &= 1,55 * \exp[8,833 - 0,6019(\ln Q \sqrt{H}) + 0,0519(\ln Q \sqrt{H})^2] & \text{HP max 250}
 \end{aligned}$$

Además, Q es el caudal en gpm y H es la altura de la bomba en pies, Dado los rangos de caudal que tiene la bomba, se utiliza una bomba de tipo de dos etapas de 3.550rpm

Compresor y Turbina

Los costos del compresor y de la turbina se estimaron mediante la correlación de Guthrie actualizada (56), con un valor del índice de costo de Marshall & Swift a 2023 de 2031,9 [46]. Se consideró un compresor recíproco y una turbina centrífuga para los cálculos. Luego el costo en USD se expresa mediante la ecuación 28.

$$Z_k^\circ = \frac{M\&S}{280} 517,5 * HP^{0,821} F_C \tag{28}$$

Donde,

$$F_C = F_D$$

Y,

Compresor recíproco vapor	Centrífuga turbina
$F_D = 1,07$	$F_D = 1,15$

Cristalizador

El costo del cristalizador fue estimado considerando un equipo de material *stainless steel* tipo 304. Donde f es un parámetro que depende del material y W es el flujo en klb/hr de cristales. Y este se expresa a través de la ecuación 29:

$$Z_k^\circ = 178fW^{0,58} \tag{29}$$

Columnas de destilación

Para estimar el costo de las columnas de destilación se necesitan los valores de los espesores de carcasa (T_b), el espesor de presión (T_p), el diámetro (D), el largo de la columna (L) y la masa del equipo (W). Todos estos parámetros se obtuvieron a partir de Aspen Plus, excepto la masa del equipo, estimada por la correlación de Márquez, detallada en el Anexo B. Luego, la correlación utilizada es como la que expresa la ecuación 30.

$$Z_k^{\circ} = f_1 C_b + N f_2 f_3 f_4 C_t + C_{p1} \quad (30)$$

Donde

$$\begin{aligned} C_b &= \exp[7,123 + 0,1478(\ln W) + 0,02488(\ln W)^2 + 0,0158(L/D)\ln(T_b/T_p)] & 9020 < W < 2,4e6 \text{ lb} \\ C_t &= 375,8 \exp(0,179D) & 2 < D(\text{plato}) < 16 \text{ ft} \\ C_{p1} &= 204,9 D^{0,6332} L^{0,8016} & 2 < D < 24 \text{ ft} \\ f_1 &= 2,1 & 57 < L < 170 \text{ ft} \\ f_2 &= 1,189 + 0,0577D & N < 20 \\ f_3 &= 0,85 \\ f_4 &= 2,25/(1,0414)^N \end{aligned}$$

Se supuso que el material de estos equipos es de acero inoxidable (*stainless steel 316*) y que los platos son perforados (*sieve*). Por otro lado, estos costos son solo para la estimación de la torre, puesto que para los equipos auxiliares condensador y hervidor se calcularon con las correlaciones para intercambiadores de calor.

Intercambiadores de calor

Para los intercambiadores de calor se usó la correlación de Evans. Se consideraron intercambiadores de cabezal fijo a los equipos E-101 a E-104 y a los condensadores de los destiladores y del cristizador, mientras que los hervidores de los destiladores se consideraron de tubos en U. El material elegido fue *Stainless Steel 316*. Las áreas de intercambio de calor fueron obtenidas de la simulación en Aspen Plus v14; la expresión para obtener el costo de estos equipos es la siguiente:

$$Z_k^{\circ} = f_d f_m f_p C_b \quad (31)$$

Donde,

$$\begin{aligned} C_b &= \exp[8,821 - 0,30863(\ln A) + 0,0681(\ln A)^2] & 150 < A < 12.000 \text{ sqft} \\ f_{d1} &= \exp[-0,9816 - 0,083(\ln A)] & \text{stainless steel 316} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 f_{d2} &= \exp[-1,1156 - 0,0906(\ln A)] \\
 f_p &= \exp[1,1400 + 0,12088(\ln A)] && 100 - 300 \text{ psig} \\
 f_m &= g_1 + g_2(\ln A)
 \end{aligned}$$

Reactor

Para el reactor se utilizó la correlación de Guthrie [47]. En este caso se utilizó la ecuación de estimación de estanques para reactores. Se consideró el mismo índice de Marshall & Swift usado en el compresor, una presión máxima de 800 psi y el material fue *Stainless Steel*. Por lo tanto, la ecuación del costo de compra en USD queda expresada por la ecuación 32.

$$\begin{aligned}
 Z_k^\circ &= \frac{M\&S}{280} 101,9D^{1,066}H^{0,82}F_c && (32) \\
 F_c &= F_mF_p
 \end{aligned}$$

Donde D es el diámetro del reactor y H el largo del reactor, ambos en pies. F_m es el factor de corrección por material y F_p es el factor de corrección por presión.

Separador flash

Se hace uso de la correlación de estanques verticales de Evans para la estimación del separador flash. El material escogido fue *Stainless Steel 316*, cuyos valores de diámetro y largo se obtuvieron desde la simulación de Aspen Plus v14 y su peso W se calcula con la correlación de Márquez. La ecuación para estimar el costo del separador es la siguiente.

$$Z_k^\circ = F_M C_b + C_a \quad (33)$$

Donde,

$$\begin{aligned}
 C_b &= \exp[9,100 - 0,2889(\ln W) + 0,04576(\ln W)^2] && \text{Stainless Steel 316} \\
 & && 5.000 < W < 226.000 \text{ lb} \\
 C_a &= 246D^{0,7396}L^{0,7068} && 6 < D < 10 \\
 & && 12 < L < 20 \text{ ft}
 \end{aligned}$$

Torre de enfriamiento

Finalmente, la estimación de costo de la torre de enfriamiento se realizó utilizando dos parámetros: Q, que representa el caudal de agua que enfría el equipo, en kgal/min, y f, que es un factor de corrección que tiene asociado el cambio de temperatura del agua. Por lo tanto, el costo del equipo en miles de dólares sigue la siguiente expresión,

$$\begin{aligned}
 Z_k^\circ &= 135fQ^{0,61} && (34) \\
 & && 1 < Q < 60 \text{ kgal/min}
 \end{aligned}$$

En la Tabla 9 se resume los costos de compra de cada uno de los equipos utilizados en la simulación.

Tabla 9: Resumen de los costos de compra de los equipos

Tag	Equipo	Z_k (USD)
A-101	Absorbedor	80.389
P-101	Bomba	49.952
C-101	Compresor	3.414.863
CR-101	Cristalizador	47.892
D-101	Destilador	251.621
D-102	Destilador	68.082
D-103	Destilador	88.553
FL-101	Filtro	151.800
FL-102	Filtro	151.800
E-101	Intercambiador de calor	4.798
E-102	Intercambiador de calor	5.430
E-103	Intercambiador de calor	4.848
E-104	Intercambiador de calor	6.599
R-101	Reactor	112.628
F-101	Separador Flash	66.499
CT-101	Torre de enfriamiento	254.392
T-101	Turbina	3.373.856
Costo Total		8.134.002

II) Costos de suministros

Los suministros de este proceso son la lignina, el agua, el aire, el metanol, el ácido sulfúrico, el hexanol y la electricidad, donde se considera el costo de lignina de alta pureza y un ácido sulfúrico y hexanol al 98% de pureza. Para el costo del suministro eléctrico se considera la tarifa AT3 de consumo y todos los cambios de moneda de peso chileno a dólares fueron realizados con el precio del dólar al 26 de octubre del 2023. En la tabla 10 se presentan los costos de cada suministro.

Tabla 10: Resumen de costos de suministros

Suministro	Costo	Unidad	Referencia
Lignina	500	USD/ton	[34]
Metanol	300	USD/ton	[30]
Ácido sulfúrico	135	USD/ton	[29]
Agua	0	USD/ton	[22]
Aire	0	USD/ton	[22]
Hexanol	7.300	USD/ton	[32]
Electricidad	0,1134	USD/kWh	[36]

4.3.2. Análisis Ambiental

Para el análisis ambiental se utilizaron elementos de la metodología del análisis de ciclo de vida (ACV) [24, 48]. Análogamente al análisis económico, se estimó el valor del impacto ambiental de cada equipo y de los suministros considerándolos anuales. El impacto ambiental es cuantificado mediante una puntuación llamada punto indicador. Una de las metodologías que permite esta cuantificación es la del Eco-Indicador 99 [48] que se basa en tres factores para evaluar los impactos ambientales: la salud humana, la calidad de ecosistemas y el uso de los recursos naturales. Estos factores son expresados en puntos (Pt) o milipuntos (mPt). De manera intuitiva, se identifica que, a mayor valor el ecopunto, mayor es el impacto ambiental de la unidad que se está analizando.

I) Impacto ambiental anualizado de los equipos

Se estiman los impactos ambientales de los materiales con los que se construyen los equipos, considerando además las etapas operación, mantenimiento y la disposición final. La ecuación 35 expresa tal cálculo en unidades de mPt/s:

$$\dot{Y}_k = \frac{\dot{Y}_k^{CO} + \dot{Y}_k^{OM} + \dot{Y}_k^{DI}}{3600 N n} \quad (35)$$

Donde \dot{Y}_k^{CO} es el impacto ambiental asociado a la construcción del equipo en mPt, \dot{Y}_k^{OM} es el impacto de la operación y mantenimiento, que se estima como el 10% del impacto de su construcción, y \dot{Y}_k^{DI} es el impacto ambiental de la disposición final del equipo, que se calcula como el 3% de la diferencia entre los impactos de construcción, de operación y mantenimiento [49]. Por otro lado, N y n son los parámetros de tiempo utilizados en el análisis económico en las ecuaciones 25 y 26.

Para el análisis económico se supuso una composición de los equipos con *Stainless steel 316*, pero para el análisis ambiental se necesitan datos más detallados. En la tabla 11 se presentan los equipos, su composición estimada y la puntuación obtenida en mPt/kg.

Tabla 11: Composición y puntuación de cada uno de los equipos del proceso

Equipo	Material	Composición másica	Ecopunto material mPt/kg	Ecopunto equipos mPt/kg	Referencia
Intercambiadores de calor	<i>Steel</i>	79%	86	91	[20]
	<i>Steel low alloy</i>	21%	110		
	<i>Steel high alloy</i>	97,79%	910	911	[12]
	<i>Iron</i>	1,20%	1.300		

Separador, destiladores, absorbedor	<i>Aluminium</i>	0,82%	500		
	<i>Alumina</i>	0,20%	1.000		
Compresor	<i>Steel low alloy</i>	44,45%	110	130	[11]
	<i>Steel</i>	33,33%	86		
	<i>Cast iron</i>	22,22%	240		
Bomba	<i>Cast iron</i>	65%	240	185	[11]
	<i>Steel</i>	35%	86		
Reactor	<i>Nickel</i>	56%	5.200	7 839	[31]
	<i>Molybdenum</i>	17%	24.600		
	<i>Chrome</i>	17%	970		
	<i>Iron</i>	5%	240		
	<i>Cobalt</i>	2,5%	21.700		
	<i>Manganese</i>	2,5%	1.030		
Turbina	<i>Steel high alloy</i>	75%	910	704	[11]
	<i>Steel</i>	25%	86		
Cristalizador	<i>Steel</i>	90%	86	759	[50]
	<i>Chrome</i>	10%	970		
Filtros	<i>Steel</i>	100%	86	86	[51]
Torre de enfriamiento	<i>Steel</i>	90%	86	174	[52]
	<i>Chrome</i>	10%	970		

Notar que en la tabla 11 se obtienen los valores en mPt/kg, por lo que es necesario obtener la masa de los equipos para poder utilizar la ecuación 35. Para la bomba, el compresor, los filtros y los intercambiadores de calor se obtuvieron directamente desde Aspen Plus v14. El absorbedor, los destiladores, el reactor, el separador flash y la torre de enfriamiento se estimaron mediante la ecuación de Márquez, tal como se describe en el anexo B. Finalmente, para el cristalizador, hervidores, condensadores y turbina se calcularon mediante las correlaciones presentadas por Dincer [53].

Los resultados de estos cálculos se presentan en la tabla 12, donde se obtiene el valor final del impacto ambiental para cada equipo.

Tabla 12: Impacto ambiental de la construcción de los equipos principales del proceso

Tag	Equipo	$\dot{Y}_k^{CO} (mPt)$
A-101	Absorbedor	1.015.994
P-101	Bomba	294.890
C-101	Compresor	6.274.971
CR-101	Cristalizador	326.734
D-101	Destilador	2.052.874
D-102	Destilador	529.819
D-103	Destilador	608.702
FL-101	Filtro	296.446
FL-102	Filtro	296.446
E-101	Intercambiador de calor	78.460
E-102	Intercambiador de calor	93.141

E-103	Intercambiador de calor	53.683
E-104	Intercambiador de calor	18.169
R-101	Reactor	7.166.621
F-101	Separador flash	1.508.669
CT-101	Torre de enfriamiento	70.102
T-101	Turbina	8.275.940

II) Impacto ambiental de los suministros

Los impactos ambientales de los suministros del sistema están presentados en la tabla 13. La lignina, el metanol y el hexanol son compuestos orgánicos y se le asigna un valor promedio estandarizado para este tipo de compuestos, ya que los valores exactos no se encontraron en literatura ni en el programa SimaPro 9.5. El valor del ácido sulfúrico está tabulado en literatura y se consideró que el agua y el aire tienen impactos nulos [12]. Por otro lado, para el consumo de electricidad se simuló la matriz energética chilena al 2023 en SimaPro para obtener el valor presentado.

Tabla 13: Valores de impacto ambiental para los suministros del proceso

Suministro	Impacto	Unidad
Lignina	99	mPt/kg
Metanol	99	mPt/kg
Ácido sulfúrico	22	mPt/kg
Agua	0	mPt/kg
Aire	0	mPt/kg
Hexanol	99	mPt/kg
Electricidad	256	mPt/kWh

4.3.3. Balance de costos económicos e impactos ambientales

Una vez obtenidos los valores exergéticos de cada corriente, además de los costos económicos e impactos ambientales de los equipos y suministros, se procedió a realizar el balance económico y ambiental del proceso. Para obtener los costos de cada corriente, tanto económico (USD/s) como de impacto ambiental (mPt/s).

Para realizar este balance se incluyeron nuevas variables, tales como la razón de costos económicos de corriente \hat{C}_j en USD/s y la razón de impactos ambientales de cada corriente \hat{B}_j en mPt/s. Por otro lado, se definió \hat{c}_j que corresponde al costo económico específico de la corriente con unidades USD/kJ y de manera análoga, \hat{b}_j el impacto ambiental específico en mPt/kJ. La relación de estas variables se presenta en la tabla 14.

Tabla 14: Ecuaciones para estimación de costo económico e impacto ambiental

	Análisis económico	Análisis de ciclo de vida
Razón de costos	$\dot{C}_j = \dot{E}x_j \dot{c}_j$	$\dot{B}_j = \dot{E}x_j \dot{b}_j$
Balance de costos	$\sum_{j=1}^n \dot{C}_{j,k,in} + \dot{Z}_k = \sum_{j=1}^m \dot{C}_{j,k,out}$	$\sum_{j=1}^n \dot{B}_{j,k,in} + \dot{Y}_k + B_k^{PF} = \sum_{j=1}^m \dot{B}_{j,k,out}$

El término B_k^{PF} corresponde al impacto ambiental de la formación de contaminantes, y se considera solamente en el equipo que origina tales contaminantes que derivan en corrientes de pérdidas.

Los balances económicos y ambientales planteados en la tabla 14 se desarrollaron para cada uno de los equipos en las tablas 15 y 16, respectivamente. Desde esta sección se realizaron los análisis económicos y ambientales simultáneamente.

Tabla 15: Balances económicos por equipo

Tag	Equipo	Balance de costos económicos
A-101	Absorbedor	$\dot{C}_{S18} + \dot{C}_{S19} + \dot{Z}_{A-101} = \dot{C}_{S20} + \dot{C}_{S21}$
P-101	Bomba	$\dot{C}_{S4} + \dot{Z}_{P-101} + \dot{C}_{WP-101} = \dot{C}_{S5}$
C-101	Compresor	$\dot{C}_{S8} + \dot{Z}_{C-101} + \dot{C}_{WC-101} = \dot{C}_{S9}$
CR-101	Cristalizador	$\dot{C}_{S23} + \dot{Z}_{CR-101} + \dot{C}_{QCR-101} = \dot{C}_{S24}$
D-101	Destilador	$\dot{C}_{S29} + \dot{Z}_{D-101} + \dot{C}_{QRD-101} + \dot{C}_{QCD-101} = \dot{C}_{S30} + \dot{C}_{S31}$
D-102	Destilador	$\dot{C}_{S16} + \dot{Z}_{D-102} + \dot{C}_{QRD-102} + \dot{C}_{QCD-102} = \dot{C}_{S17} + \dot{C}_{S28}$
D-103	Destilador	$\dot{C}_{S21} + \dot{Z}_{D-103} + \dot{C}_{QRD-103} + \dot{C}_{QCD-103} = \dot{C}_{S22} + \dot{C}_{S23}$
FL-101	Filtro	$\dot{C}_{S15} + \dot{Z}_{FL-101} = \dot{C}_{S16} + \dot{C}_{S27}$
FL-102	Filtro	$\dot{C}_{S24} + \dot{Z}_{FL-102} = \dot{C}_{S25} + \dot{C}_{S26}$
E-101	Intercambiador	$\dot{C}_{S6} + \dot{C}_{S34} + \dot{Z}_{E-101} = \dot{C}_{S7} + \dot{C}_{S35}$
E-102	Intercambiador	$\dot{C}_{S12} + \dot{C}_{S9} + \dot{Z}_{E-102} = \dot{C}_{S10} + \dot{C}_{S13}$
E-103	Intercambiador	$\dot{C}_{S42} + \dot{C}_{S31} + \dot{Z}_{E-103} = \dot{C}_{S32} + \dot{C}_{S43}$
E-104	Intercambiador	$\dot{C}_{41} + \dot{C}_{S17} + \dot{Z}_{E-104} = \dot{C}_{S42} + \dot{C}_{S18}$
M-101	Mezclador	$\dot{C}_{S1} + \dot{C}_{S2} + \dot{C}_{S3} + \dot{C}_{S4} + \dot{C}_{S27} + \dot{C}_{33} + \dot{Z}_{M-101} = \dot{C}_{S5}$
M-102	Mezclador	$\dot{C}_{S7} + \dot{C}_{S10} + \dot{Z}_{M-102} = \dot{C}_{S11}$
M-103	Mezclador	$\dot{C}_{S28} + \dot{C}_{S32} + \dot{Z}_{M-103} = \dot{C}_{S33}$
M-104	Mezclador	$\dot{C}_{S35} + \dot{C}_{S36} + \dot{C}_{S43} + \dot{Z}_{M-104} = \dot{C}_{S37}$
R-101	Reactor	$\dot{C}_{S11} + \dot{Z}_{R-101} = \dot{C}_{S12}$
F-101	Separador flash	$\dot{C}_{S14} + \dot{Z}_{F-101} = \dot{C}_{S15} + \dot{C}_{S29}$
CT-101	Torre enfriamiento	$\dot{C}_{S37} + \dot{C}_{S38} + \dot{Z}_{CT-101} = \dot{C}_{S39} + \dot{C}_{S40}$
T-101	Turbina	$\dot{C}_{S13} + \dot{Z}_{T-101} = \dot{C}_{S14} + \dot{C}_{WT-101}$

Tabla 16: Balance ambiental por equipo

Tag	Equipo	Balance de impactos ambientales
A-101	Absorbedor	$\dot{B}_{S18} + \dot{B}_{S19} + \dot{Y}_{A-101} = \dot{B}_{S20} + \dot{B}_{S21}$
P-101	Bomba	$\dot{B}_{S4} + \dot{Y}_{P-101} + \dot{B}_{WP-101} = \dot{B}_{S5}$
C-101	Compresor	$\dot{B}_{S8} + \dot{Y}_{C-101} + \dot{B}_{WC-101} = \dot{B}_{S9}$
CR-101	Cristalizador	$\dot{B}_{S23} + \dot{Y}_{CR-101} + \dot{B}_{QCR-101} = \dot{B}_{S24}$
D-101	Destilador	$\dot{B}_{S29} + \dot{Y}_{D-101} + \dot{B}_{QRD-101} + \dot{B}_{QCD-101} = \dot{B}_{S30} + \dot{B}_{S31}$
D-102	Destilador	$\dot{B}_{S16} + \dot{Y}_{D-102} + \dot{B}_{QRD-102} + \dot{B}_{QCD-102} = \dot{B}_{S17} + \dot{B}_{S28}$
D-103	Destilador	$\dot{B}_{S21} + \dot{Y}_{D-103} + \dot{B}_{QRD-103} + \dot{B}_{QCD-103} = \dot{B}_{S22} + \dot{B}_{S23}$
FL-101	Filtro	$\dot{B}_{S15} + \dot{Y}_{FL-101} = \dot{B}_{S16} + \dot{B}_{S27}$
FL-102	Filtro	$\dot{B}_{S24} + \dot{Y}_{FL-102} = \dot{B}_{S25} + \dot{B}_{S26}$
E-101	Intercambiador	$\dot{B}_{S6} + \dot{B}_{S34} + \dot{Y}_{E-101} = \dot{B}_{S7} + \dot{B}_{S35}$
E-102	Intercambiador	$\dot{B}_{S12} + \dot{B}_{S9} + \dot{Y}_{E-102} = \dot{B}_{S10} + \dot{B}_{S13}$
E-103	Intercambiador	$\dot{B}_{S42} + \dot{B}_{S31} + \dot{Y}_{E-103} = \dot{B}_{S32} + \dot{B}_{S43}$
E-104	Intercambiador	$B_{41} + \dot{B}_{S17} + \dot{Y}_{E-104} = \dot{B}_{S42} + \dot{B}_{S18}$
M-101	Mezclador	$\dot{B}_{S1} + \dot{B}_{S2} + \dot{B}_{S3} + \dot{B}_{S4} + \dot{B}_{S27} + \dot{B}_{S33} + \dot{Y}_{M-101} = \dot{B}_{S5}$
M-102	Mezclador	$\dot{B}_{S7} + \dot{B}_{S10} + \dot{Y}_{M-102} = \dot{B}_{S11}$
M-103	Mezclador	$\dot{B}_{S28} + \dot{B}_{S32} + \dot{Y}_{M-103} = \dot{B}_{S33}$
M-104	Mezclador	$\dot{B}_{S35} + \dot{B}_{S36} + \dot{B}_{S43} + \dot{Y}_{M-104} = \dot{B}_{S37}$
R-101	Reactor	$\dot{B}_{S11} + \dot{Y}_{R-101} = \dot{B}_{S12}$
F-101	Separador flash	$\dot{B}_{S14} + \dot{Y}_{F-101} = \dot{B}_{S15} + \dot{B}_{S29}$
CT-101	Torre enfriamiento	$\dot{B}_{S37} + \dot{B}_{S38} + \dot{Y}_{CT-101} = \dot{B}_{S39} + \dot{B}_{S40}$
T-101	Turbina	$\dot{B}_{S13} + \dot{Y}_{T-101} = \dot{B}_{S14} + \dot{B}_{WT-101}$

Teniendo en cuenta que la cantidad de nuevas incógnitas es el número de corrientes que existen en la simulación, y que solo hay 21 balances a partir del total de equipos, hay 22 ecuaciones que faltarían para completar el sistema de ecuaciones que permite obtener el valor de costo e impacto de las 43 corrientes.

4.3.4. Definición de ecuaciones auxiliares

Para resolver el problema planteado en la sección anterior, utilizaron las ecuaciones auxiliares, que son relaciones que involucran distintos costos dentro del proceso. Estas ecuaciones se basan en las preposiciones de combustible (F) y producto (P) propuestas por Lozano [54]. Estas cinco preposiciones se describen brevemente a continuación:

1. El Costo exergético de un flujo, combustible o producto es la cantidad de exergía necesaria para producirlo. Por lo tanto, el costo exergético es una propiedad conservativa. Esto permite formular tantas ecuaciones del balance de costos económicos e impactos

ambientales como número de unidades de la instalación. Entonces, esta preposición permite realizar los balances planteados en las tablas 15 y 16. A modo de ejemplo, el costo económico de la corriente S12 que es la que sale del reactor, se puede plantear según la siguiente relación:

$$\dot{C}_{S11} + \dot{Z}_{R-101} = \dot{C}_{S12} \quad (36)$$

2. El costo exergético de los flujos de entrada de la planta, son iguales a su exergía añadiendo la misma cantidad de ecuaciones como flujos de entrada tenga la planta. Por ejemplo, la corriente S1 que transporta lignina va a tener el siguiente valor:

$$\dot{C}_{S1} = 0,0085 \text{ USD/s} \quad (37)$$

3. Todos los costos generados por un proceso productivo deben ser incluidos en el costo de los productos. Se deben asignar un valor cero al costo de las corrientes que son pérdida. Lo que permite formular tantas ecuaciones auxiliares como pérdidas estén presentes en el sistema. Por ejemplo, en el proceso de producción de vainillina, la corriente S30 es una pérdida al ambiente, por lo que el costo exergético de esa corriente es cero.

$$\dot{C}_{S30} = 0 \text{ USD/s} \quad (38)$$

Por el contrario, para los costos exergoambientales las corrientes residuales tendrán un impacto negativo al ambiente, por lo que sus valores no son cero. Estas se estiman mediante el programa SimaPro.

$$\dot{B}_{S30} = 33,18 \text{ mPt/s} \quad (39)$$

4. Si un flujo de salida de un equipo es parte del combustible de esta unidad, se entiende que el costo exergético específico es igual a la corriente que le dio origen. Se aplica principalmente a intercambiadores de calor.

Por ejemplo, para el intercambiador E-102, las corrientes de aire S9 y S10 tienen el mismo costo exergético específico.

$$\dot{c}_{S9} = \dot{c}_{S10} \quad (40)$$

$$\dot{E}x_{S9}\dot{C}_{S10} - \dot{E}x_{S10}\dot{C}_{S9} = 0 \quad (41)$$

5. Por otro lado, si un equipo tiene múltiples productos, el mismo costo exergético específico será asignado a todos ellos. Ya que, si dos o más productos se identifican en una misma unidad, sus procesos de formación son inseparables o indistinguibles a nivel de agregación considerado. Por lo que se le asigna un costo proporcional a su exergía.

Por ejemplo, el separador flash F-101 cuenta con dos salidas, la corriente S15 y la S29, entonces.

$$\dot{c}_{15} = \dot{c}_{29} \quad (42)$$

$$\dot{E}x_{s15}\dot{C}_{s29} - \dot{E}x_{s29}\dot{C}_{s15} = 0 \quad (43)$$

Entonces, se escriben todas las ecuaciones que correspondan a las preposiciones descritas para poder lograr un sistema de ecuaciones que cumpla con las condiciones requeridas. Estas ecuaciones están resumidas en la tabla 17 tanto para el balance económico como para el balance ambiental.

Tabla 17: Ecuaciones auxiliares para el proceso

Equipo	Preposición	Ecuación Auxiliar	Ecuación Auxiliar
M-101	P2	$\dot{C}_{s1} = 0,0085 \text{ USD/s}$	$\dot{B}_{s1} = 1,68 \text{ mPt/s}$
M-101	P2	$\dot{C}_{s2} = 0 \text{ USD/s}$	$\dot{B}_{s2} = 0 \text{ mPt/s}$
M-101	P2	$\dot{C}_{s3} = 0,0027 \text{ USD/s}$	$\dot{B}_{s3} = 0,37 \text{ mPt/s}$
M-101	P2	$\dot{C}_{s4} = 0,1000 \text{ USD/s}$	$\dot{B}_{s4} = 33,00 \text{ mPt/s}$
C-101	P2	$\dot{C}_{s8} = 0 \text{ USD/s}$	$\dot{B}_{s8} = 0 \text{ mPt/s}$
A-101	P2	$\dot{C}_{s19} = 0,1318 \text{ USD/s}$	$\dot{B}_{s19} = 1,79 \text{ mPt/s}$
E-101	P2	$\dot{C}_{s34} = 0 \text{ USD/s}$	$\dot{B}_{s34} = 0 \text{ mPt/s}$
M-104	P2	$\dot{C}_{s36} = 0 \text{ USD/s}$	$\dot{B}_{s36} = 0 \text{ mPt/s}$
CT-101	P2	$\dot{C}_{s38} = 0 \text{ USD/s}$	$\dot{B}_{s38} = 0 \text{ mPt/s}$
E-104	P2	$\dot{C}_{s41} = 0 \text{ USD/s}$	$\dot{B}_{s41} = 0 \text{ mPt/s}$
D-103	P3	$\dot{C}_{s20} = 0 \text{ USD/s}$	$\dot{B}_{s20} = 0,11 \text{ mPt/s}$
FL-101	P3	$\dot{C}_{s22} = 0 \text{ USD/s}$	$\dot{B}_{s22} = 1,46 \text{ mPt/s}$
A-101	P3	$\dot{C}_{s25} = 0 \text{ USD/s}$	$\dot{B}_{s25} = 0,29 \text{ mPt/s}$
D-101	P3	$\dot{C}_{s30} = 0 \text{ USD/s}$	$\dot{B}_{s30} = 33,18 \text{ mPt/s}$
E-101	P4	$\dot{E}x_{s34}\dot{C}_{s35} - \dot{E}x_{s35}\dot{C}_{s34} = 0$	$\dot{E}x_{s34}\dot{B}_{s35} - \dot{E}x_{s35}\dot{B}_{s34} = 0$
E-102	P4	$\dot{E}x_{s9}\dot{C}_{s10} - \dot{E}x_{s10}\dot{C}_{s9} = 0$	$\dot{E}x_{s9}\dot{B}_{s10} - \dot{E}x_{s10}\dot{B}_{s9} = 0$
E-103	P4	$\dot{E}x_{s31}\dot{C}_{s32} - \dot{E}x_{s32}\dot{C}_{s31} = 0$	$\dot{E}x_{s31}\dot{B}_{s32} - \dot{E}x_{s32}\dot{B}_{s31} = 0$
E-104	P4	$\dot{E}x_{s17}\dot{C}_{s18} - \dot{E}x_{s18}\dot{C}_{s17} = 0$	$\dot{E}x_{s17}\dot{B}_{s18} - \dot{E}x_{s18}\dot{B}_{s17} = 0$
F-101	P5	$\dot{E}x_{s15}\dot{C}_{s29} - \dot{E}x_{s29}\dot{C}_{s15} = 0$	$\dot{E}x_{s15}\dot{B}_{s29} - \dot{E}x_{s29}\dot{B}_{s15} = 0$
FL-101	P5	$\dot{E}x_{s16}\dot{C}_{s27} - \dot{E}x_{s27}\dot{C}_{s16} = 0$	$\dot{E}x_{s16}\dot{B}_{s27} - \dot{E}x_{s27}\dot{B}_{s16} = 0$
D-102	P5	$\dot{E}x_{s17}\dot{C}_{s28} - \dot{E}x_{s28}\dot{C}_{s17} = 0$	$\dot{E}x_{s17}\dot{B}_{s28} - \dot{E}x_{s28}\dot{B}_{s17} = 0$
CT-101	P5	$\dot{E}x_{s39}\dot{C}_{s40} - \dot{E}x_{s40}\dot{C}_{s39} = 0$	$\dot{E}x_{s39}\dot{B}_{s40} - \dot{E}x_{s40}\dot{B}_{s39} = 0$

Una vez que están todas las ecuaciones planteadas, el sistema de ecuaciones se resolvió mediante el programa Matlab 2023a, utilizando el comando A/b, el cual calcula la inversa de la matriz para resolver el sistema de ecuaciones.

4.4. Variables exergoeconómicas y exergoambientales

Finalmente, una vez que se tienen los valores de costos e impactos ambientales de cada una de las corrientes, se pueden realizar los análisis exergoeconómico y exergoambiental. Esta etapa permite localizar y cuantificar los componentes críticos en el proceso, ya que es posible calcular el costo económico y ambiental asociado a las pérdidas exergéticas [12].

La definición de las variables exergoambientales [24] y exergoeconómicas se usaron para calcular el rendimiento y funcionamiento de los componentes del sistema [25]. En primer lugar, se definieron los costos específicos de los combustibles y productos [39], tal como expresan las ecuaciones 35 a la 38. Los costos económicos específicos de combustible y producto, de las ecuaciones 35 y 36, respectivamente, poseen unidades de USD/kJ.

$$c_{F,k} = \frac{\dot{C}_{F,k}}{\dot{E}x_{F,k}} \quad (44)$$

$$c_{P,k} = \frac{\dot{C}_{P,k}}{\dot{E}x_{P,k}} \quad (45)$$

Análogamente, se determinan los impactos ambientales específicos de combustible y producto, mediante las ecuaciones 46 y 47 donde ambas tienen unidades de mPt/kJ.

$$b_{F,k} = \frac{\dot{B}_{F,k}}{\dot{E}x_{F,k}} \quad (46)$$

$$b_{P,k} = \frac{\dot{B}_{P,k}}{\dot{E}x_{P,k}} \quad (47)$$

Donde $\dot{C}_{F,k}$ y $\dot{B}_{F,k}$ son el costo económico e impacto ambiental de los combustibles de los equipos, respectivamente. Los valores de estos costos exergéticos se obtuvieron a partir de la relación entre los costos de las corrientes y la estructura productiva del proceso, que aporta los valores de exergía de los combustibles de cada componente. De esta manera, $\dot{E}x_{F,k}$ y $\dot{E}x_{P,k}$ corresponden a las exergías de los combustibles y productos, en kW, de cada uno de los equipos.

Los costos exergéticos de los productos se obtienen a partir de los balances expresados por las ecuaciones 48 y 49 [53]. El costo exergético económico del producto y del combustible se encuentra en unidades de USD/s:

$$\dot{C}_{F,k} + \dot{Z}_k = \dot{C}_{P,k} \quad (48)$$

Análogamente, para el impacto exergético ambiental del producto y del combustible está en unidades de mPt/s:

$$\dot{B}_{F,k} + \dot{Y}_k = \dot{B}_{P,k} \quad (49)$$

Donde, \dot{Y}_k y \dot{Z}_k corresponden al impacto ambiental anualizado (mPt/s) de los equipos del proceso y al costo de compra anualizado (USD/s), respectivamente. Sus valores fueron obtenidos mediante la metodología presentada en las secciones 4.3.1 y 4.3.2.

Otro parámetro relevante para el análisis exergoeconómico y exergoambiental es el costo económico ($\dot{C}_{D,k}$) y el impacto ambiental ($\dot{B}_{D,k}$) de la destrucción de la exergía ($\dot{E}x_{D,k}$) que aporta cada uno de los equipos, definido en las ecuaciones 50 y 51 [57].

$$\dot{C}_{D,k} = \dot{c}_{F,k} \dot{E}x_{D,k} \quad (50)$$

$$\dot{B}_{D,k} = \dot{b}_{F,k} \dot{E}x_{D,k} \quad (51)$$

Donde las unidades son USD/s y mPt/s respectivamente. Por otro lado, $\dot{c}_{F,k}$ y $\dot{b}_{F,k}$ corresponden a los términos de costo económico específico e impacto ambiental específico de los combustibles de cada uno de los equipos.

Las ecuaciones 50 y 51 presentan la variable llamada diferencia relativa, que indica en potencial de reducción en costos e impactos ambientales de los equipos estudiados [55].

$$r_{c,k} = \frac{c_{P,k} - c_{F,k}}{c_{F,k}} \quad (52)$$

$$r_{b,k} = \frac{b_{P,k} - b_{F,k}}{b_{F,k}} \quad (53)$$

Donde $c_{P,k}$, $c_{F,k}$, $b_{P,k}$ y $b_{F,k}$, son los costos e impactos específicos de combustibles y productos, con unidades de USD/kJ y mPt/kJ como corresponda.

Finalmente, se estiman los valores de factor exergoeconómico y exergoambiental, expresados mediante las ecuaciones 54 y 55 [56]:

$$f_{c,k} = \frac{\dot{Z}_k}{\dot{Z}_k + \dot{C}_{D,k}} \quad (54)$$

$$f_{b,k} = \frac{\dot{Y}_k}{\dot{Y}_k + \dot{B}_{D,k}} \quad (55)$$

Estos factores permiten comparar qué variable tiene más injerencia en el costo (o impacto) asociado a cada uno de los equipos, si el costo (o impacto) de la adquisición de la unidad, o el costo (o impacto ambiental) de la destrucción de exergía que aporta dicha unidad. Para ambos factores, un valor menor al 30% indica que los costos o impactos son mayormente influenciados por los costos que generan las irreversibilidades del equipo; mientras que para los valores mayores a 70%, el factor indica que hay mayor predominancia en los costos que genera la adquisición del equipo.

5. Resultados y Discusión

5.1. Simulación del proceso

Como se mencionó en la metodología, la simulación de este trabajo se basa en configuraciones del proceso de producción de vainillina publicadas [6, 1], donde los resultados obtenidos de las propiedades termodinámicas obtenidas en la simulación son necesarios para realizar el análisis exergético. El detalle para cada corriente se encuentra reportado en el anexo C.

La alimentación de lignina de alta pureza a la planta es de 1,46 ton/día, produciendo 0,23 ton/día de vainillina al 98,5% molar. Estos valores resultaron ser similares a los que presenta Wongtanyawat et al. [6] donde se reporta un consumo de lignina de 1,46 ton/día y 0,24 ton/día de producción de vainillina. Se obtuvo una conversión del reactor de 8,2% y global de 15,9%,

En la tabla 18 se compara los parámetros de entrada y de salida del reactor obtenidos en la simulación con los reportados por Wongtanyawat et al. [6] y Popescu et al. [1]. Se observan diferencias de flujo menores que ocurren principalmente por la pureza de las corrientes de reciclo. Wongtanyawat et al. [6] utilizaron dos torres de destilación para purificar el metanol del agua, situación que no se propone en este trabajo, ya que la recirculación de mezcla metanol-agua es perfectamente factible, permitiendo ahorrar un equipo completo.

Tabla 18: Resumen comparativo de las corrientes de entrada y salida del reactor

Compuesto	Resultados		Wongtanyawat et al. [6] Popescu et al. [1]	
	Flujo másico entrada (kg/h)	Flujo másico salida (kg/h)	Flujo másico entrada (kg/h)	Flujo másico salida (kg/h)
Lignina	122	61	122	61
Ácido sulfúrico	62	35	61	35
Aire	23.864	23.786	23.864	23.608
Metanol	6.205	5.793	6.053	5.750
Agua	1.595	1.734	1.513	1.721
Vainillina	0,33	10	-	10
Vanillato de metilo	-	2,04	-	2,03
Éter dimetílico	-	140	-	139
Dióxido de carbono	0,02	268	-	266
Óxido nítrico	-	0,85	-	0,85
Dióxido de azufre	0,02	18	-	18

5.2. Análisis exergético

Los primeros resultados de exergía pueden observarse en las tablas 19 y 20. En la tabla 19 se muestran los valores de exergía física, química y total de cada corriente, y en la tabla 20 la del calor y trabajo asociada a los equipos correspondientes. Para una mejor comprensión de la tabla, véase la figura 5, donde se puede identificar cada una de las corrientes.

Como primera observación, los valores de exergía química son mayores a la exergía física en casi todas las corrientes, excepto en las corrientes S34 y S35, las cuales corresponden a vapor de agua a temperaturas de 400 y 215°C, respectivamente. El agua no tiene una exergía química estándar alta y los altos valores de exergía física corresponden al gran flujo de vapor, con 19.000 kg/h a temperaturas muy distantes de la temperatura de referencia.

Tabla 19: Exergía calculada para cada corriente del proceso

Corriente	Flujo (Kg/h)	T (°C)	P (bar)	Componentes	$\dot{E}x_{ph}$ (kW)	$\dot{E}x_{ch}$ (kW)	$\dot{E}x$ (kW)
S1	61	25	1	Lignina	0,00	446	446
S2	20	25	1	Agua	0,00	0,96	0,96
S3	61	25	1	Ácido sulfúrico	0,00	27	27
S4	1 200	25	1	Metanol	0,01	7 469	7 469
S5	7 987	24	1	Agua + metanol + Lignina+ Ácido sulfúrico	1,01	39 635	39 636
S6	7 987	26	48	Agua + metanol + Lignina+ Ácido sulfúrico	4	39 635	39 640
S7	7 987	205	48	Agua + metanol + Lignina+ Ácido sulfúrico	250	39 635	39 886
S8	23 864	25	1	Aire	0,00	316	316
S9	23 864	723	48	Aire	4 646	316	4.963
S10	23 864	250	48	Aire	2 594	316	2.911
S11	31 852	210	48	Mezcla total	2 710	39 953	42 663
S12	31 852	210	48	Mezcla total	3 482	38 262	41 745
S13	31 852	502	48	Mezcla total	5 271	38 262	43 534
S14	31 852	143	1	Mezcla total	276	38 262	38 539
S15	430	40	1	Aromáticos + agua + Ácido sulfúrico+ lignina + metanol	2	1 338	1 341
S16	356	50	1	Aromáticos + agua + Ácido sulfúrico+ metanol	2	860	863
S17	191	100	1	Aromáticos + agua + Ácido sulfúrico	6	101	107
S18	191	25	1	Aromáticos + agua + Ácido sulfúrico	0,00	101	101
S19	465	25	1	Hexanol + agua	0,00	722	722

S20	561	26	1	Agua + ácido sulfúrico	0,00	83	83
S21	95	24	1	Aromáticos + hexanol	0,00	739	739
S22	67	93	1	Hexanol	0,62	573	573
S23	28	193	1	Vainillina + Vanillato de metilo	0,57	166	166
S24	28	184	1	Vainillina + Vanillato de metilo	0,02	166	166
S25	18	10	1	Vanillato de metilo y residuos	0,01	95	95
S26	9	10	1	Vainillina 98,5%	0,00	70	70
S27	73	30	1	Lignina	0,01	477	477
S28	165	-5	1	Metanol + agua	5	759	764
S29	31 421	46	1	Metanol + aire + Dióxido + agua	70	36 924	36 995
S30	25 014	-2	1	Aire+ Dióxido	9	6 470	6 480
S31	6 406	70	1	Metanol + agua	15	30 454	30 469
S32	6 406	25	1	Metanol + agua	12	30 454	30 466
S33	6 572	17	1	Metanol + agua	18	31 213	31 231
S34	19 000	400	1	Agua	3 889	914	4 803
S35	19 000	212	1	Agua	2 932	914	3 846
S36	150 000	10	1	Agua	60	7 216	7 276
S37	194 000	78	1	Agua	2 992	9 332	12 325
S38	310 276	25	1	Aire	0,00	4 119	4 119
S39	326 673	45	1	Aire 80% humedad	264	4 907	5 172
S40	177 602	20	1	Agua	5	8 543	8 549
S41	25 000	12	1	Agua	7	1 202	1 210
S42	25 000	14	1	Agua	6	1 202	1 208
S43	25 000	24	1	Agua	0,05	1 202	1 202

Comparando las exergías de las corrientes de entrada, S1, S2, S3, se puede observar que la materia prima que aporta la mayor exergía química al proceso es la del metanol, puesto que, al ser un combustible, tiene una gran disponibilidad de energía, por tanto, un nivel alto de exergía.

La corriente S5 corresponde a la mezcla de la alimentación y los reciclos de lignina (S27) y metanol-agua (S33). Donde la corriente S33 es la que aporta la mayor cantidad de exergía, por las razones expuestas en el párrafo anterior.

Para este proceso, los efectos del aumento de presión no son significativos en la exergía física, ya que de la corriente S5 a la S6 la variación es de 3,7 kW, con una diferencia de 47 bar entre ellas.

En contraparte, la temperatura tiene un efecto significativo en la exergía física; esto se puede observar entre los cambios de las corrientes S6 a S7 que, ante el aumento de temperatura desde

33°C a 210°C, existe un incremento de 245 kW de exergía. Aun así, este valor es significativamente menor a las magnitudes de la exergía química de las mismas corrientes.

De la corriente S11 a la S12 existe una disminución de la exergía total, que se explica por la presencia del reactor entre ambas corrientes. Esta disminución de exergía es principalmente química y se debe a que los productos de las reacciones tienen una menor exergía química estándar que los reactivos.

La corriente con la exergía más alta de todo el proceso es la S13 que tiene un valor de 43.534 kW. Esta corriente cumple con todas las condiciones para que se presente este valor; tiene una temperatura de 500°C, una presión de 48 bar y contiene una mezcla de todos los componentes que forman parte del proceso. Esta exergía disminuye cuando la mezcla pasa por la turbina que reduce la temperatura y la presión de la corriente S14 a 140°C y 1 bar, respectivamente. Como se puede observar en la tabla 21, la exergía generada por la turbina es de 3.316 kW que corresponde a la exergía física que puede aportar la corriente.

Luego, las corrientes S29 y S15 que salen del separador flash, contienen una gran diferencia exergética. Esto se debe a que la S29 es una corriente rica en metanol, compuesto que ya se observó que tiene una exergía química estándar alta. Este fenómeno se sigue observando en las corrientes S30 y S31 que son la salida del destilador D-101, donde la corriente S31 es rica en metanol y tiene una exergía de 30.469 kW. Luego, esta corriente en el intercambiador E-103 y se mezcla con otra corriente de reciclaje rica en metanol, la S26, para formar la corriente S33 que es el reciclaje de metanol que se une a la alimentación fresca de metanol.

Tabla 20: Exergía de los dispositivos de calor o trabajo

Equipo	Tag	Ex_Q o Ex_W (kW)
Bomba	P-101	15
Compresor	C-101	6.205
Cristalizador	CR-101	2
Condensador	D-101	1.091
Hervidor	D-101	374
Condensador	D-102	61
Hervidor	D-102	155
Condensador	D-103	265
Hervidor	D-103	315
Turbina	T-101	3.316

Dentro de las corrientes de servicio de agua, una corriente que se destaca en su contenido exergético es la S37. Esta es una mezcla de todas las corrientes de agua usadas en el proceso y

aunque no tiene una temperatura muy alta como en otros casos, es una corriente de 194.000 kg/h, que la hace una corriente con alto contenido exergético debido al flujo que transporta.

Para los dispositivos de trabajo y calor representados en la tabla 20, los valores exergéticos que más destacan son los del compresor C-101, el condensador del D-101 y la turbina T-101. De estos, se observa que el condensador del destilador D-10 es un equipo que requiere de mucha energía para poder enfriar una corriente que no lo requiere, ya que esta corriente S30 está compuesta principalmente aire y dióxido de carbono, y que se emite como pérdida al ambiente. Por lo tanto, se recomienda evaluar la eliminación de dicho equipo.

La eficiencia exergética del proceso es presentada en la figura 6 mediante un diagrama Sankey. Se puede observar que la exergía combustible hace referencia a todas las corrientes de suministro del proceso, tanto de masa como de energía. Estas son: el agua, el aire, el hexanol, el metanol, la lignina, el ácido sulfúrico y la electricidad. El agua es el compuesto que más exergía suministra al proceso, con un 38,11%, seguida por el suministro eléctrico con un 24,33% y el metanol con un 21,42%. Es importante mencionar que la lignina solo aporta un 1,28% de la exergía de entrada global.

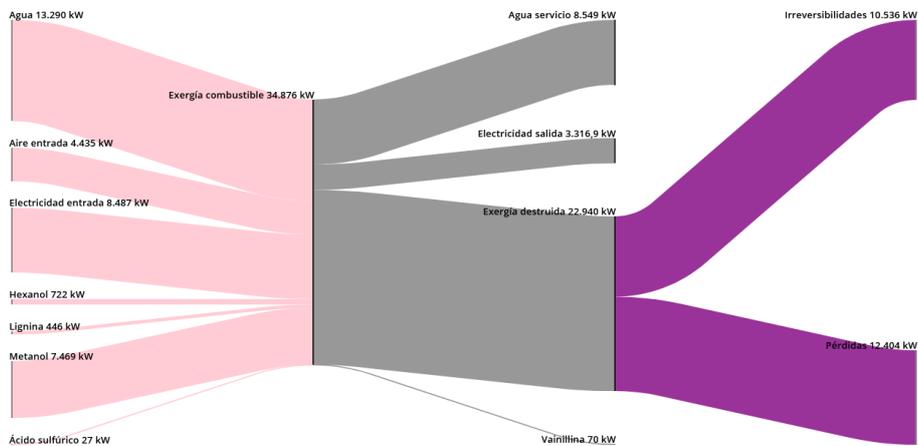


Figura 6: Diagrama Sankey de la exergía del proceso

A partir de lo definido en la ecuación 22, la eficiencia exergética del proceso resulta ser del 34%. Como se observa en la figura 6, de la exergía destruida, el 46% corresponde a irreversibilidades intrínsecas de los equipos del sistema y un 54% es atribuible a las corrientes de pérdida S20, S22, S25, S30 y S39. Este valor se puede disminuir si se realiza una modificación a la configuración del sistema, agregando equipos para la purificación y posterior reciclaje de las corrientes S20 y S22,

con alto contenido de ácido sulfúrico y hexanol, respectivamente. Al disminuir el flujo de corrientes de pérdida y al agregar una corriente de recirculación, los suministros de estos compuestos a la entrada serían requeridos en menor cantidad, así se lograría disminuir la exergía combustible y permitiría obtener una mayor eficiencia exergética. Además, es posible observar que un 15% de la exergía de entrada se pierde por la corriente de aire que sale de la torre de enfriamiento, por lo que se recomienda evaluar cambiar este equipo por un intercambiador de calor.

También se recomienda la incorporación de un sistema de purificación del compuesto vanillato de metilo de la corriente S25, para su posterior comercialización, disminuyendo también las pérdidas exergéticas del proceso.

Al momento de analizar la exergía destruida originada por irreversibilidades, es necesario evaluar qué equipos son los responsables de la mayor cantidad de destrucción de exergía y si son condiciones que se pueden evitar y optimizar, o si son condiciones inherentes al funcionamiento de estos. Esto es posible evaluar mediante el parámetro de razón de destrucción de la exergía ($y_{D,k}$), graficado en la figura 7.

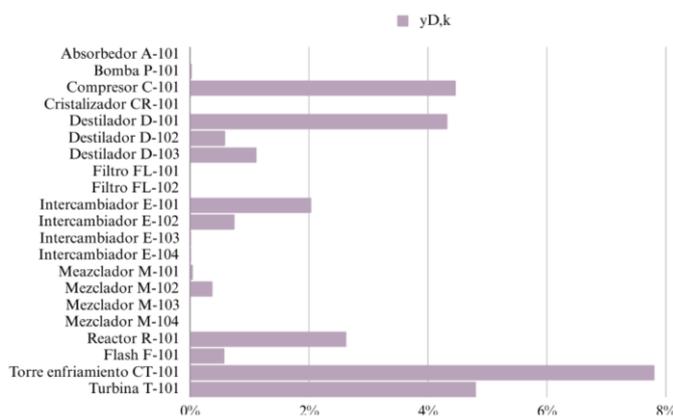


Figura 7: Razón de destrucción de la exergía de cada equipo presente en el proceso

La razón de destrucción de exergía, expresada mediante la ecuación 23, indica la magnitud del aporte de cada componente a la destrucción de la exergía, con respecto a la contribución de exergía que realizan los recursos que entran al sistema.

Se observa que el equipo que tiene el mayor porcentaje de exergía destruida es la torre de enfriamiento CT-101, destruyendo un 7,81% de toda la exergía que entra en el proceso. El

funcionamiento de este equipo tiene como finalidad el enfriar una corriente de agua, por lo que la destrucción de exergía que realiza es inevitable. Y si se le agrega la exergía destruida por la corriente pérdida de aire que es un 15% de la exergía combustible, solo la torre de enfriamiento tiene asociada una destrucción exergética del 22,8 %. Dado el alto porcentaje que es atribuible a esta torre, se recomienda evaluar un cambio de equipo por un intercambiador de calor convencional.

El segundo y tercer equipo con mayor exergía destruida atribuible son la turbina (4,81%) y el compresor (4,47%), respectivamente. Esto ocurre principalmente por las ineficiencias mecánicas y eléctricas por diseño que tienen bajo supuesto estas unidades.

Por otro lado, el destilador D-101 aporta con una razón de destrucción de 4,43%. Como ya se había observado anteriormente, esto se debe a la presencia del condensador en este equipo, que se identifica como una unidad innecesaria para el objetivo de la operación unitaria. Por lo tanto, se reafirma la primera recomendación de prescindir de este condensador.

Finalmente, la razón de destrucción del reactor es del 2,63%; esto es debido a la diferencia de exergía química entre sus corrientes de entrada y de salida, como fue indicado anteriormente. La lignina tiene una exergía química estándar mayor que la vainillina y los otros subproductos, por lo que la destrucción de exergía es atribuible a las reacciones químicas que suceden en el reactor, es de carácter inevitable e inherente al proceso.

5.3. Análisis exergoeconómico y exergoambiental

Los estudios exergoeconómico y exergoambiental hacen uso del análisis exergético y lo integran con los análisis de costo económico e impacto ambiental de un proceso. Esto permite determinar los costos de las corrientes de proceso y de los componentes o equipos del sistema. La tabla 21 muestra los costos de cada corriente del proceso estudiado. Donde \dot{C}_j es la razón de costo económico (USD/h), c_j (USD/GJ) es el costo económico específico, \dot{B}_j (mPt/s) es la razón de impacto ambiental y b_j (mPt/MJ) es el impacto ambiental específico, obtenidos de los balances propuestos en las tablas 15, 16 y 17.

Tabla 21: Costo exergético y exergoambiental de cada corriente del proceso de producción de vainillina

Corriente	\dot{E}_x (kW)	\dot{C}_j (USD/s)	c_j (USD/GJ)	B_j (mPt/s)	b_j (mPt/MJ)
S1	446	0,01	18	1	3

S2	0,96	0,00	0,00	0,00	0,00
S3	27	0,00	95	0,37	13
S4	7.469	0,10	13	33	4
S5	39.636	103	2.602	2.478	62
S6	39.640	103	2.602	2.479	62
S7	39.886	103	2.586	2.479	62
S8	316	0,00	0,00	0,00	0,00
S9	4.963	0,21	43	441	88
S10	2.911	0,13	43	258	88
S11	42.663	103	2.420	2.738	64
S12	41.745	103	2.473	2.738	65
S13	43.534	103	2.374	2.920	67
S14	38.539	103	2.679	2.684	69
S15	1.341	3	2.693	93	70
S16	863	2	2.695	60	70
S17	107	0,29	2.674	8	76
S18	101	0,27	2.674	7	76
S19	722	0,13	182	0,13	0,18
S20	83	0,00	0,00	0,80	9
S21	739	0,40	544	7	9
S22	573	0,00	0,00	2	4
S23	166	0,42	2.528	8	49
S24	166	0,42	2.538	8	51
S25	95	0,00	0,00	4	51
S26	70	0,42	5.988	3	51
S27	477	1	2.695	33	70
S28	764	2	2.674	58	76
S29	36.995	99	2.693	2.590	70
S30	6.480	0,00	0,00	2.178	336
S31	30.469	99	3.272	2.351	77
S32	30.466	99	3.272	2.350	77
S33	31.231	101	3.257	2.409	77
S34	4.803	0,00	0,00	0,00	0,00
S35	3.846	0,00	0,00	0,00	0,00
S36	7.276	0,00	0,00	0,00	0,00
S37	12.325	0,03	2	0,69	0,06
S38	4.119	0,00	0,00	0,00	0,00

S39	5.172	0,01	1	0,26	0,05
S40	8.549	0,02	1	0,43	0,05
S41	1.210	0,00	0,00	0,00	0,00
S42	1.208	0,02	13	0,48	0,40
S43	1.202	0,03	21	0,69	0,57

La corriente S13 tiene el mayor costo económico, con un valor de 103 USD/s. Esto se debe a que posee alto contenido exergético, el mayor de todas las corrientes, y está localizada justo antes de la turbina, tal como se mencionó en el análisis exergético.

Por otro lado, en el análisis exergético se destacó a las corrientes de servicio de agua (S34, S35 y S37) por su alto valor exergético, dado el gran flujo másico que transportan; sin embargo, sus razones de costos económicos son cercanas a 0 USD/s. Esto se puede explicar ya que el costo de suministro de agua fue considerado cero y la razón de costos que tienen esas corrientes corresponden intrínsecamente a la distribución del costo de los equipos por los cuales circulan.

El costo económico de la vainillina se estimó en 0,42 USD/s, con un flujo de 9,71 kg/h genera un costo específico de 156 USD/kg. Este es valor muy similar al precio de mercado de la vainillina producida desde lignosulfonatos con un valor de 150 USD/kg [57].

Luego, en cuanto a su impacto ambiental, también se cumple que la corriente S13 tiene mayor impacto ambiental que el resto de las corrientes, con un valor de 2.920 mPt/s. De forma análogo, se explica por el alto valor de exergía de la corriente.

El impacto ambiental de la corriente de vainillina es de 3,62 mPt/s, con un flujo de 9,71 kg/h y un impacto específico de 1.343 mPt/kg. Este valor es muy diferente al promedio de compuesto orgánico que estima Ecoindicador99, con un valor de 99 mPt/kg.

Hay un factor que influye y aumenta los valores de impacto ambiental y es la matriz energética chilena, que tiene un impacto ambiental específico de 256 mPt/kWh. Tal como fue indicado en la metodología y puesto a que hay numerosos equipos que utilizan una gran potencia energética, este impacto ambiental se distribuye y acumula a lo largo del proceso.

El equipo que tiene mayor impacto ambiental por sus materiales de construcción es el reactor. Esto se debe a que está construido con Hastelloy C276 para poder resistir el impacto de la temperatura, la presión y la acidez; además, se sobreestimó su espesor debido a la corrosión que puede sufrir.

Una de las corrientes que también destacan por su valor de impacto ambiental es la S30, la cual no tiene costo económico al ser una pérdida, pero si tiene un gran impacto ambiental (2.179 mPt/s) ya que es una corriente de aire con dióxido de carbono, dióxido de azufre, óxido nítrico y éter dimetílico. Por ende, se recomienda tratar dicha corriente para evitar que esas sustancias nocivas se liberen al ambiente.

Otro método ampliamente utilizado en literatura para cuantificar los impactos ambientales es la estimación de dióxido de carbono generados por kilogramo de producto; en este caso, la vainillina. En este estudio se estimó un valor de 27,6 kg CO₂/kg vainillina. Este valor es similar al estimado para compuestos fenólicos desde biomasa de 27,71 CO₂/kg compuestos fenólicos biomasa. Ambos son menores al valor de la misma producción de compuestos fenólicos, pero a partir de petroquímicos, cuyo valor estimado es de 39,02 CO₂/kg compuestos fenólicos petroquímico [58]. Por lo tanto, se puede concluir que el impacto ambiental de la vainillina, aunque es muy diferente al valor promedio para compuestos orgánicos, es cercano al reportado por estudios relacionados con la emisión de CO₂, por lo que el promedio de impacto ambiental de compuestos orgánicos está muy subestimado para este caso.

En la tabla 22 se presentan las variables exergoeconómicas y exergoambientales para cada uno de los equipos del proceso, donde se presentan los valores de razón de costos de combustible ($\dot{C}_{F,k}$) y producto de cada componente, ($\dot{C}_{P,k}$) y la diferencia relativa económica y ambiental de los equipos ($r_{c,k}$ y $r_{b,k}$). La diferencia relativa hace referencia a los equipos que necesitan una mejora en su diseño tanto en aspectos económicos como ambientales. Se observa que el cristizador CR-101 tiene una razón de costos del 1.433%. Esto radica en la diferencia de los costos específicos que tiene la corriente de combustible (42,1 USD/GJ) con la de producto (646,3 USD/GJ), lo que se debe a la naturaleza de las corrientes, siendo el combustible la potencia eléctrica y el producto, la vainillina cristalina generada, donde la vainillina tiene una carga exérgica mucho menor que la potencia energética administrada.

Lo explicado anteriormente, es también aplicable a la razón de costos de la bomba P-101, que tiene una diferencia de costos específicos ($r_{c,k}$) de 545%.

Para la diferencia de impactos ambientales específicos, destacan el absorbedor A-101, el destilador D-103 y el intercambiador de calor E-104. En el caso del absorbedor A-101, el valor alto se explica por la corriente de pérdida S20, por lo que se reitera la recomendación de reciclar la corriente rica en agua y ácido sulfúrico. Esta recomendación igualmente es aplicable al destilador D-103, que

tiene una corriente rica en hexanol como pérdida. Por otro lado, para el intercambiador E-104 esta diferencia de impactos específicos se origina principalmente por las diferencias exergéticas de las corrientes que trabaja.

En la figura 8 se observa un gráfico que compara los costos de exergía destruida en color azul, con los costos asociados a ésta en color naranja claro y el costo específico de combustible de cada uno de los equipos en color verde.

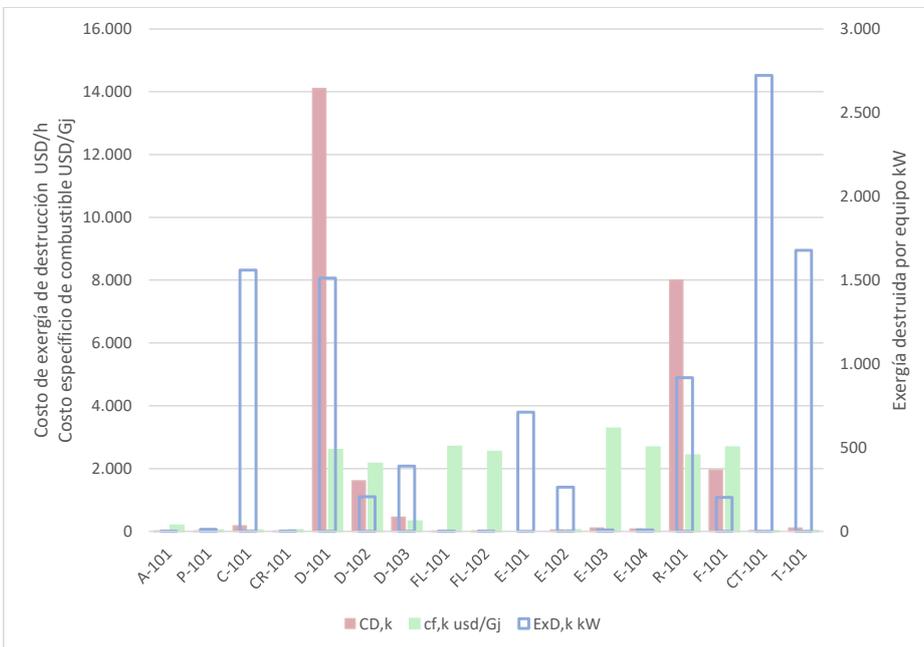


Figura 8: Costo económico de destrucción asociado al costo específico de combustible de cada equipo y a la exergía de destrucción

Tabla 22: Variables exergoeconómicas y exergoambientales del proceso

Tag	$\dot{C}_{F,k}$ (USD/h)	\dot{Z}_k (USD/h)	$\dot{C}_{P,k}$ (USD/h)	$r_{c,k}$	$\dot{B}_{F,k}$ (mPt/h)	\dot{Y}_k (mPt/h)	$\dot{B}_{P,k}$ (mPt/h)	$r_{b,k}$	$y_{D,k}$
A-101	474	1,6	476	13%	474	10	2.398	472%	0%
P-101	1,8	1,0	2,8	545%	4.025	3,1	4.028	319%	3%
C-101	704	66	770	46%	1.588.733	65	1.588.798	34%	447%
CR-101	0,4	0,9	1,3	1.433%	24.778	3,4	794	87%	1%
D-101	358.958	4,9	358.963	26%	11.651.094	21	11.719.233	27%	433%
D-102	8.398	1,3	8.400	24%	270.660	5,5	288.841	32%	59%
D-103	1.515	1,7	1.517	693%	119.922	6,4	117.452	676%	112%
FL-101	13.007	2,9	13.010	0%	338.152	3,1	425.692	26%	0%
FL-102	1.518	2,9	1.521	136%	30.710	3,1	13.046	0%	0%
E-101	0,0	0,1	0,1	-	0,0	0,8	0,8	-	204%
E-102	318	0,1	318	15%	656.712	1,0	656.713	15%	75%
E-103	31	0,1	31	55%	749	0,6	750	55%	2%
E-104	60	0,1	60	327%	1.726	0,2	1.727	327%	2%
R-101	371.788	2,2	371.791	2%	9.857.713	69	9.857.788	2%	263%
F-101	371.798	1,3	371.799	1%	9.665.286	15	9.665.302	1%	58%
CT-101	31	4,9	36	-	933	0,7	934	-	781%
T-101	311	65	376	82%	849.215	86	874.750	55%	481%

Se observa claramente que el equipo que tiene mayor costo de destrucción de exergía es el destilador D-101. Como se ha observado anteriormente, el condensador de la corriente de aire contribuye mucho con la destrucción de la exergía de este equipo.

Por otro lado, es relevante destacar el costo de la destrucción del reactor R-101, lo que es atribuible al costo de la corriente de entrada. Tal como se discutió anteriormente, su nivel de destrucción exergética se debe a las reacciones químicas que ocurren en el proceso, por lo que es un costo inevitable.

Dentro de los equipos que tienen una exergía de destrucción alta, como el compresor C-101, el intercambiador E-101 y la torre de enfriamiento CT-101, es interesante notar que tienen en común que el costo de esta destrucción es casi despreciable, debido a la naturaleza de las corrientes de combustible, que son el agua y el aire.

En la figura 9 se grafica las mismas relaciones que en la figura 8, pero para el análisis exergoambiental. En color verde se observa el impacto ambiental específico del combustible, en naranja claro el impacto ambiental de la exergía destruida y en azul la exergía destruida por cada equipo. El valor que más destaca es el impacto ambiental del combustible del cristizador CR-101, que se trata de potencia eléctrica. Esto ratifica la discusión anterior sobre el impacto de este combustible.

Para el destilador D-101, tal como ha sido expuesto anteriormente, es por la ineficiencia en el diseño de la etapa al considerar un condensador. El compresor C-101 y la turbina T-101 no tienen costos económicos significativos, el impacto de la exergía destruida del suministro eléctrico si es un aspecto a considerar. Para ello se deben diseñar etapas más eficientes hasta que se trate solo de ineficiencias intrínsecas de estos equipos.

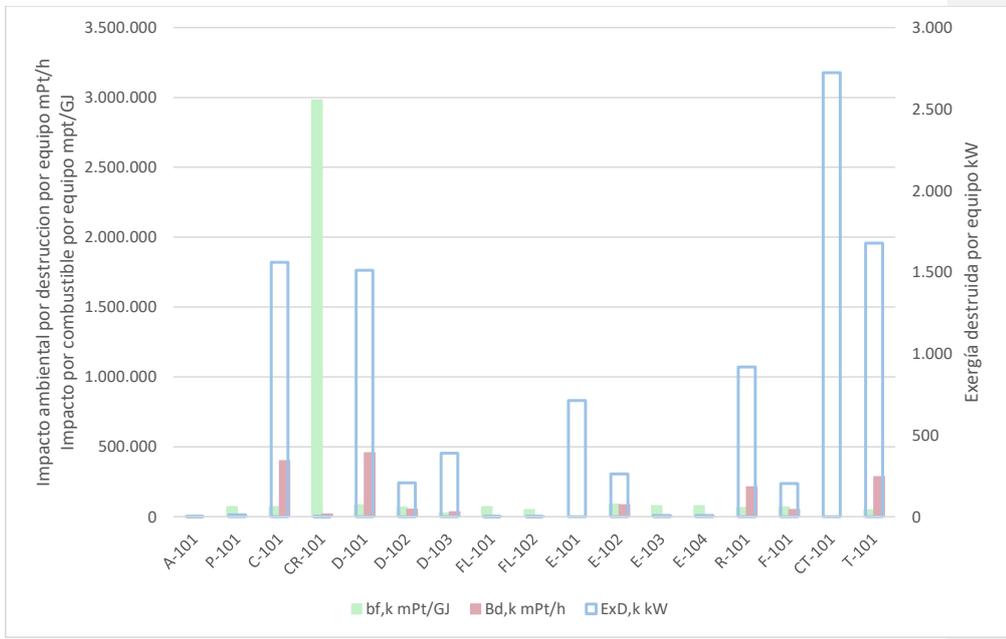


Figura 9: Impacto ambiental asociado a la destrucción de la exergía en cada equipo o componente del proceso

Finalmente, en la figura 10 se comparan los factores exergoeconómicos en verde y exergoambientales en morado oscuro de cada uno de los equipos. Estos factores relacionan los costos económicos y de impactos ambientales debido a la construcción de los equipos con los costos e impactos de la exergía que destruye cada equipo. Además, se agregan dos líneas azules horizontales al 70% y al 30% para poder realizar la comparación correspondiente.

Los equipos que se encuentran sobre la línea del 70%, tienen una influencia mayor en el costo (o impacto) de la adquisición de los equipos que la exergía que destruyen; por eso se recomienda estudiar la factibilidad de disminuir el tamaño de los equipos que pudieron haberse sobredimensionados, y también evaluar un cambio de materiales con los que se construyen, en los casos apropiados, por otros con menor puntuación de impacto ambiental.

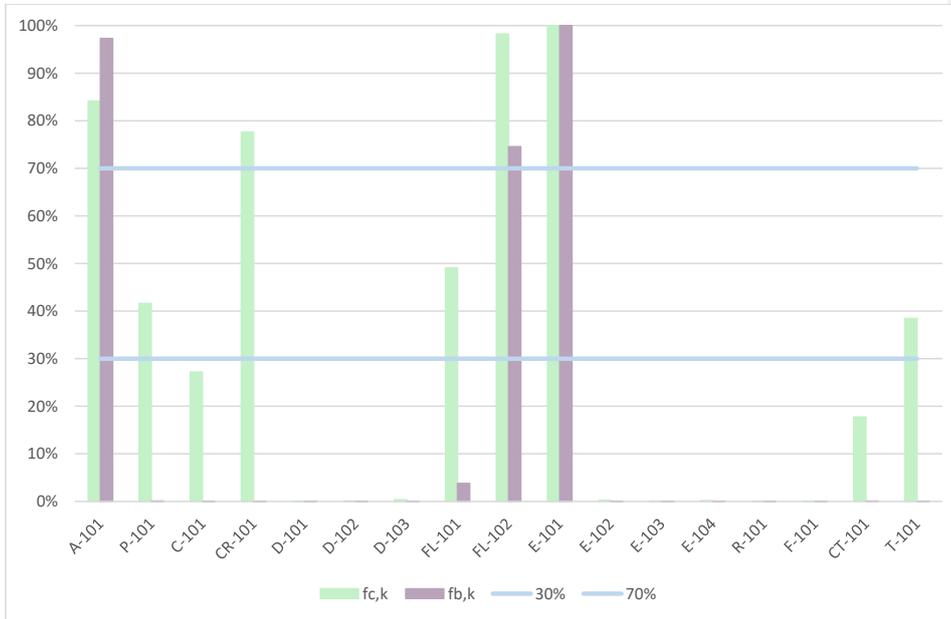


Figura 10: Factores exergoeconómicos y exergoambientales de los componentes o equipos del sistema

Los equipos que se encuentran por debajo de la línea de 30% tienen los costos e impactos por la destrucción de la exergía mucho mayor que la adquisición de dichos equipos. En tal caso se debe invertir económicamente en mejorar la eficiencia de tales equipos para disminuir sus irreversibilidades. Al mejorar la irreversibilidad de los procesos, se puede llegar a un punto donde no existe mejora por las irreversibilidades intrínsecas de los procesos, causadas por las limitaciones de las tecnologías actuales en los procesos de transferencia de calor, de reacción y de separación [18].

Para el caso de los equipos que se encuentran en la zona entre el 30% y 70%, se observa el caso de la bomba P-101 donde el impacto ambiental de la construcción del equipo es mayor que su costo económico. En tal caso, es necesario evaluar la posibilidad de utilizar materiales con menor impacto ambiental para su construcción. Caer en esta zona implica que las mejoras de optimización deben realizarse en función de ambos factores: disminuir el costo/impacto de la adquisición de estos equipos como también disminuir las irreversibilidades y las pérdidas en el diseño de estas etapas.

6. Conclusiones

- Los costos económicos de la destrucción de la exergía fueron mayores en el destilador D-101, principalmente por el condensador que hay que eliminar y el reactor R-101 que presenta costos inherentes a la naturaleza de su proceso.
- Por otro lado, los mayores impactos ambientales causados por la destrucción de la exergía son causados por el destilador D-101, el compresor C-101 y la turbina T-101.
- La torre de enfriamiento tiene la exergía de destrucción más alta del proceso, pero los costos económicos y el impacto ambiental asociados son despreciables.
- El factor exergoeconómico global de la planta fue de un 0,6%, lo que indica la predominancia de los costos de exergía destruida por sobre los costos de los equipos.
- El factor exergoambiental global tiene un valor de 0%, los impactos ambientales de la exergía destruida son mayores que el impacto ambiental por la adquisición, mantención y disposición final de los equipos. Se sugiere considerar un análisis detallado de las ineficiencias de los equipos para progresar en la investigación y disminuir los costos y los impactos ambientales asociados a la destrucción de la exergía.
- Cada una de las variables exergoambientales y exergoeconómicas permitieron identificar los equipos que se podrían mejorar, estudiar o rediseñar para disminuir los costos económicos e impactos ambientales generados por el proceso.

7. Bibliografía

- [1] Popescu, A. E. P., Torralba, J., Bonet, J., & Llorens, J. (2021). Vanillin production from lignin: Rigorous process simulation results for ethyl acetate versus aliphatic-alcohol-specific process designs. *Cleaner Engineering and Technology*, 4, 100133.
- [2] Rodrigues Pinto, P. C., Borges da Silva, E. A., & Rodrigues, A. E. (2012). Lignin as source of fine chemicals: vanillin and syringaldehyde. *Biomass conversion: the interface of biotechnology, chemistry and materials science*, 381-420.
- [3] Xu, X., Li, P., Zhong, Y., Yu, J., Miao, C., & Tong, G. (2023). Review on the oxidative catalysis methods of converting lignin into vanillin. *International Journal of Biological Macromolecules*, 125203.
- [4] Bajwa, D. S., Pourhashem, G., Ullah, A. H., & Bajwa, S. G. (2019). A concise review of current lignin production, applications, products and their environmental impact. *Industrial Crops and Products*, 139, 111526.
- [5] Zhang, R., Maltari, R., Guo, M., Kontro, J., Eronen, A., & Repo, T. (2020). Facile synthesis of vanillin from fractionated Kraft lignin. *Industrial Crops and Products*, 145, 112095.
- [6] Wongtanyawat, N., Lusanandana, P., Khwanjaisakun, N., Kongpanna, P., Phromprasit, J., Simasatitkul, L., ... & Assabumrungrat, S. (2018). Comparison of different kraft lignin-based vanillin production processes. *Computers & Chemical Engineering*, 117, 159-170.
- [7] En alimentos. (2023) Se prevé que mercado de vainillina natural alcance los 706 mdd para 2027. Recuperado a partir de <https://enalimentos.lat/noticias/6819-se-preve-que-mercado-de-vainillina-natural-alcance-los-706-mdd-para-2027.html>
- [8] Fache, M., Boutevin, B., & Caillol, S. (2016). Vanillin production from lignin and its use as a renewable chemical. *ACS sustainable chemistry & engineering*, 4(1), 35-46.
- [10] Abusoglu, A., & Kanoglu, M. (2009). Exergoeconomic analysis and optimization of combined heat and power production: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 13(9), 2295-2308.
- [11] Dincer, I., & Rosen, M. A. (2012). *Exergy: energy, environment and sustainable development*. Newnes.
- [12] Burgos, B. R. M. (2018). *Análisis exergoeconómico y exergoambiental de un proceso de producción de alcohol furfurílico a partir de la hidrogenación de furfural en fase vapor* (Doctoral dissertation, Universidad de Concepción).

- [13] Jiang, W., Chen, X., Feng, Y., Sun, J., Jiang, Y., Zhang, W., ... & Jiang, M. (2023). Current Status, Challenges, and Prospects for the Biological Production of Vanillin. *Fermentation*, 9(4), 389.
- [14] Mordor intelligence. (2023) Análisis del tamaño del mercado y la participación de la anilina tendencias y pronósticos de crecimiento (2023 - 2028). Recuperado a partir de <https://www.mordorintelligence.com/es/industry-reports/aniline-market>
- [15] Zakzeski, J., Bruijninx, P. C., Jongerius, A. L., & Weckhuysen, B. M. (2010). The catalytic valorization of lignin for the production of renewable chemicals. *Chemical reviews*, 110(6), 3552-3599.
- [16] Weeranoppanant, N., Adamo, A., Sapparbaiuly, G., Rose, E., Fleury, C., Schenkel, B., & Jensen, K. F. (2017). Design of multistage counter-current liquid–liquid extraction for small-scale applications. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 56(14), 4095-4103
- [17] Wang, Y., Sun, S., Li, F., Cao, X., & Sun, R. (2018). Production of vanillin from lignin: The relationship between β -O-4 linkages and vanillin yield. *Industrial Crops and Products*, 116, 116-121.
- [18] Kotas, T. J. (2012). *The exergy method of thermal plant analysis*. Paragon Publishing.
- [19] Ledón, Y. C., González, P., Concha, S., Zaror, C. A., & Arteaga-Pérez, L. E. (2016). Exergoeconomic valuation of a waste-based integrated combined cycle (WICC) for heat and power production. *Energy*, 114, 239-252.
- [20] Cavalcanti, E. J. C. (2017). Exergoeconomic and exergoenvironmental analyses of an integrated solar combined cycle system. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 67, 507-519.
- [21] Dincer, I., & Cengel, Y. A. (2001). Energy, entropy and exergy concepts and their roles in thermal engineering. *Entropy*, 3(3), 116-149.
- [22] Szargut, J. (1989). Chemical exergies of the elements. *applied energy*, 32(4), 269-286.
- [23] Dincer, I., & Rosen, M. A. (2012). *Exergy: energy, environment and sustainable development*. Newnes
- [24] Tsatsaronis, G. (2008). Recent developments in exergy analysis and exergoeconomics. *International Journal of Exergy*, 5(5/6), 489-489. doi:10.1504/IJEX.2008.020822
- [25] Bejan, A., Tsatsaronis, G., y Moran, M. (1995). *Thermal Design and Optimization*. John Wiley & Sons, Inc

[26] Sciubba, E. (2001). Beyond thermoeconomics? The concept of Extended Exergy Accounting and its application to the analysis and design of thermal systems. *Exergy, An International Journal*, 1(2), 68-84. doi:10.1016/S1164-0235(01)00012-7

[27] Georgescu-Roegen, N. (1971). *The Entropy Law and the Economic Process*. Cambridge, Massachusetts and London, England: Harvard University Press

[28] Perrings, C. (1986). Conservation of mass and instability in a dynamic economy-environment system. *Journal of Environmental Economics and Management*, 13(3), 199-211. doi:10.1016/0095-0696(86)90021-5

[29] Burley, S. P., y Foster, J. (Eds.). (1994). *Economics and thermodynamics: new perspectives on economic analysis. Recent economic thought (Reprint.)*. Boston, Mass.: Kluwer.

[30] Curran, M. A. (1996). *Environmental Life-Cycle Assessment*. New York: McGraw-Hill.

[31] Werhan, H. (2013). *A process for the complete valorization of lignin into aromatic chemicals based on acidic oxidation* (Doctoral dissertation, ETH Zurich).

[32] Aspen tech. (2021) Characterization of Lignocellulosic Biomass with Specification in Aspen Properties. Recuperado a partir de https://esupport.aspentech.com/S_Article?id=000100195

[33] Xing, X., Ouyang, J., Guo, S., Chen, M., Gao, Z., He, F., ... & Xie, Z. (2023). Spherical particles design of vanillin via crystallization method: Preparation, characterization and mechanism. *Separation and Purification Technology*, 314, 123622.

[34] Gilca, I. A., Ghitescu, R. E., Puitel, A. C., & Popa, V. I. (2014). Preparation of lignin nanoparticles by chemical modification. *Iranian Polymer Journal*, 23, 355-363.

[35] Aspen tech (2020) What does the SOLID component type do? Recuperado a partir de https://esupport.aspentech.com/S_Article?id=000085664

[36] Aspen tech (2020) What does ClChng block do? What does ClChng change? Recuperado a partir de https://esupport.aspentech.com/S_Article?id=000081802

[37] Aspen tech. (2021) How do you move a solid component from one substream to another? Recuperado a partir de https://esupport.aspentech.com/S_Article?id=000098561

[39] Ahmadi, P., & Dincer, I. (2011). Thermodynamic and exergoenvironmental analyses, and multi-objective optimization of a gas turbine power plant. *Applied Thermal Engineering*, 31(14-15), 2529-2540.

[40] Aspen tech (2020) How to simulate a cooling tower in Aspen Plus. Recuperado a partir de https://esupport.aspentech.com/S_Article?id=000067208

[41] Gharagheizi, F., Ilani-Kashkouli, P., Mohammadi, A. H., y Ramjugernath, D. (2014). A group contribution method for determination of the standard molar chemical exergy of organic compounds. *Energy*, 70, 288-297. doi:10.1016/j.energy.2014.03.124

[42] Wall, G. (1998). Exergetics. *Exergy Ecology Democracy, Sweden*.

[43] Morosuk, T., & Tsatsaronis, G. (2019). Splitting physical exergy: Theory and application. *Energy*, 167, 698-707.

[44] Mehrpooya, M., & Ansarinasab, H. (2015). Exergoeconomic evaluation of single mixed refrigerant natural gas liquefaction processes. *Energy conversion and management*, 99, 400-413.

[45] Walas, S. M. (1990). Chemical Process Equipment. Selection and Design. Butterworth-Heinemann Series in Chemical Engineering (Butterworth-Heinemann.). Washington, USA: Reed Publishing Inc

[46] Go, K. S., Chu, Y. H., & McFarland, E. W. (2023). Techno-economic analysis of bromine mediated propane oxidative dehydrogenation to produce propylene. *Chemical Engineering Journal*, 473, 145260.

[47] Guthrie, K. M. "Data and techniques for preliminary capital cost estimating, Chem." (1969): 114-142.

[48] Boyano, A., Morosuk, T., Blanco-Marigorta, A. M., y Tsatsaronis, G. (2012). Conventional and advanced exergoenvironmental analysis of a steam methane reforming reactor for hydrogen production. *Journal of Cleaner Production*, 20(1), 152-160. doi:10.1016/j.jclepro.2011.07.027

[49] Saito, T., Perkins, J. H., Vautard, F., Meyer, H. M., Messman, J. M., Tolnai, B., & Naskar, A. K. (2014). Methanol fractionation of softwood kraft lignin: Impact on the lignin properties. *ChemSusChem*, 7(1), 221-228.

[50] Beinuo (2023) Oslo Crystallizer for Copper Crystallization High Production Capacity Crystallization. Recuperado a partir de <https://beinuo.en.made-in-china.com/product/idpaTsuLhzko/China-Oslo-Crystallizer-for-Copper-Crystallization-High-Production-Capacity-Crystallization.html>

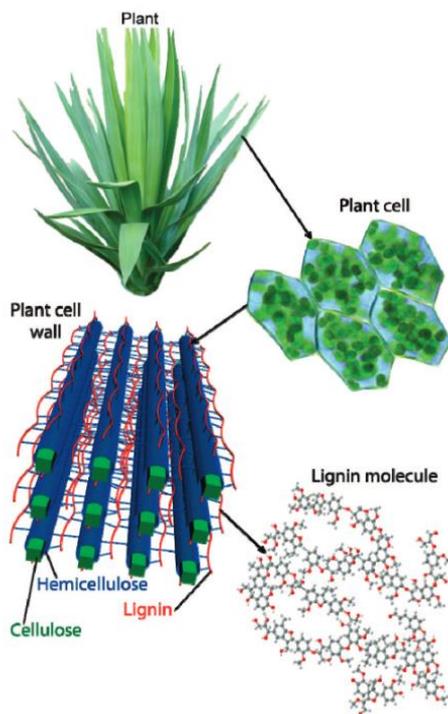
[51] Direct Industry (2023). Filtro separador ciclónico. Recuperado a partir de <https://www.directindustry.es/prod/gge-srl/product-54264-2618374.html>

- [52] Evapvo (2017) Advanced Technology series. Recuperado a partir de <https://www.evapco.eu/sites/evapco.eu/files/2021-11/Evapco%20AT4%20bulletin%20331-E%201121.pdf>
- [53] Dincer, I., Rosen, M. A., & Al-Zareer, M. (2018). 1.9 Exergoenvironmental Analysis.
- [54] Lozano, M. A., y Valero, A. (1993). Theory of the exergetic cost. *Energy*, 18(9), 939-960. doi:10.1016/0360-5442(93)90006-Y
- [55] Tsatsaronis, G., y Morosuk, T. (2008). A General Exergy-Based Method for Combining a Cost Analysis With an Environmental Impact Analysis: Part II — Application to a Cogeneration System. *Volume 8: Energy Systems: Analysis, Thermodynamics and Sustainability; Sustainable Products and Processes*, (May), 463-469. doi:10.1115/IMECE2008-67219
- [57] Source Good food (2023) Euro Vanillin PLUS 1200. Recuperado a partir de <https://sourcegoodfood.com/products/borregaard-euro-vanillin-plus-1200>
- [58] GALLARDO, M. (2011). Análisis del Ciclo de Vida de químicos base.
- [59] Liu, C., Wu, S., Zhang, H., & Xiao, R. (2019). Catalytic oxidation of lignin to valuable biomass-based platform chemicals: A review. *Fuel Processing Technology*, 191, 181-201.

Anexo A

Biomasa lignocelulósica

La biomasa lignocelulósica es un recurso renovable, biodegradable y de fácil disponibilidad, que en los últimos años ha ganado impulso en la investigación enfocada en la explotación de este recurso como materia prima para la obtención de energía limpia y productos químicos de valor agregado. La biomasa lignocelulósica, está compuesta principalmente por celulosa, hemicelulosa y lignina (Figura 1). La celulosa es un polímero lineal de moléculas de glucosa con enlaces éter,



la hemicelulosa contiene heteropolímeros compuestos principalmente de monómeros de xilosa y manosa y la lignina es un polímero complejo tridimensional formada por la polimerización desordenada de monómeros de fenilpropano (*phenylpropane units* “ppu”) con sustituyentes hidroxilo o metoxilo [6].

Figura A11: Representación esquemática de la ubicación y estructura de la lignina en la biomasa lignocelulósica [6].

La lignina es un polímero natural, amorfo y tridimensional que se caracteriza por tener una estructura muy compleja que varía dependiendo de la biomasa, así como de los procesos de extracción. Este componente dota de rigidez a la planta y actúa como adhesivo de los otros dos compuestos con

el fin de mantener la integridad estructural [8]. Representa una fuente potencialmente rica de materia prima para la producción de vainillina. La composición de la lignina varía según la fuente de biomasa, pero generalmente está compuesta por tres unidades fenólicas el alcohol p-cumaril, alcohol coniferil y el alcohol sinapil, compuestos representados en la figura 2.

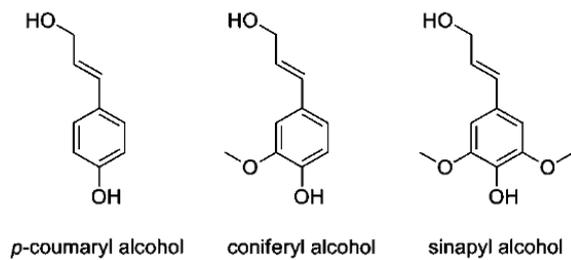


Figura A12: los tres monolignoles, los componentes básicos de la lignina [15]

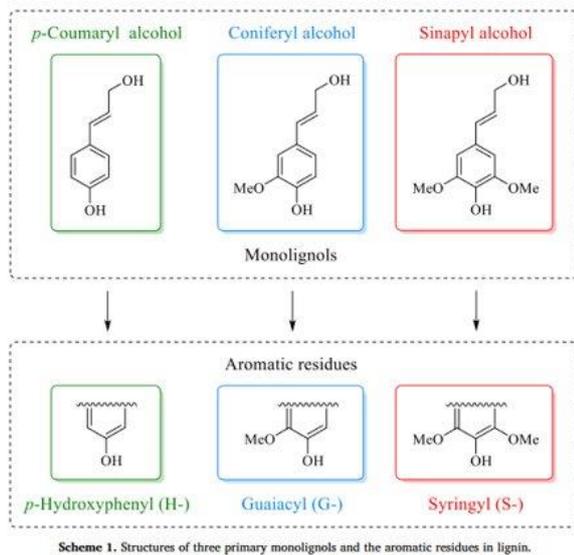


Figura A13: Subunidades aromáticas de la lignina [59]

Los contenidos de estos monolignoles primarios varían en diferentes tipos de plantas, por lo tanto, las unidades aromáticas en la estructura de la lignina varían en diferentes materias primas de biomasa, como se resume en la figura 4. La lignina de madera blanda es atribuida a la lignina S, la lignina de madera dura pertenece a la lignina SG, y la lignina de hierba es la lignina típica del GHS [59].

Cada uno de estos monolignoles da lugar a un tipo de subunidad en estructura de lignina, *p*-hidroxifenilo (H), guaiacil (G) y siringil (S), respectivamente, difiriendo entre ellos en la metoxilación de los núcleos aromáticos como se muestra en la figura 3. La composición de las unidades monoméricas depende significativamente de las especies de biomasa lignocelulósica [2].

Monolignol	Softwood	Hardwood	Nonwood
Sinapyl alcohol (S)	0–1%	50–75%	25–50%
Coniferyl alcohol (G)	90–95%	25–50%	25–50%
<i>p</i> -Coumaryl alcohol (H)	0.5–3.4%	Trace	10–25%

Figura A14: Abundancia de las unidades primarias de la lignina en diferentes tipos de plantas [59]

Ahora, para poder producir vainillina, el principal monolignol que es útil es el alcohol coniferil (G), por lo que para este trabajo es necesario considerar que se utiliza lignina de madera blanda, donde la reacción de oxidación implicada se ve en la figura 5.

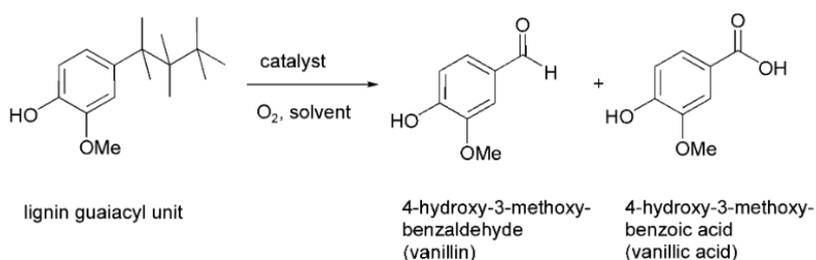


Figura A15: Oxidación de unidad guaiacil [9]

Además, la lignina se caracteriza por su complejidad y su resistencia a la descomposición. Esta propiedad presenta un desafío en la producción de vainillina, ya que requiere la ruptura de los enlaces químicos de la lignina para obtener los componentes aromáticos necesarios. Los monolignoles están unidos por diferentes enlaces carbono-carbono y/o carbono-oxígeno, donde los enlaces β -O-4' y 5-5' son los que aparecen con mayor frecuencia, aunque estos igual difieren dependiendo de la especie de planta como se puede observar en la figura 6. Donde cada tipo de enlace se ve mencionado en la figura 7.

Dilignol	Number/100 ppu	
	Softwood	Hardwood
β -O-4 (A)	43–50	50–65
α -O-4 (B)	6–8	4–8
β -5 + α -O-4 (C)	9–12	4–6
β - β (D)	2–4	3–7
5-5' (E)	10–25	4–10
4-O-5' (F)	4	6–7
β -1 (G)	3–7	5–7
C-6, C-2 (H)	3	2–3

Figura A16: Tipos y frecuencias de los enlaces de lignina en madera blanda y dura [8]

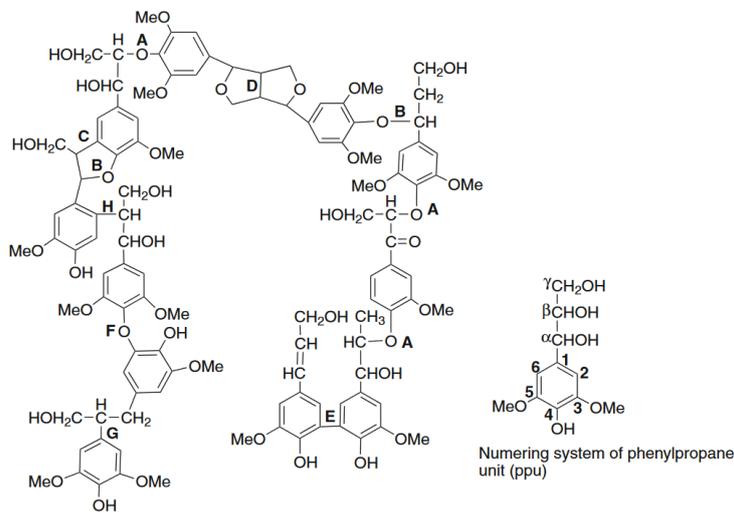


Figura A17: Fragmento de una madera dura, Letras identificadas en figura A6 [8]

Aunque se han dominado las unidades básicas de polimerización de la lignina, así como sus diversos tipos de enlaces, la estructura molecular exacta de la lignina nativa aún es difícil de caracterizar. Aparte de la influencia de diferentes materias primas de biomasa lignocelulósica, la estructura de la lignina es también determinada por los órganos de la planta, las edades de la planta, e incluso los orígenes de la planta.

Anexo B

Estimación masa equipos

Para obtener los valores de masa de equipos sólidos, el Doctor Márquez propone la siguiente ecuación.

$$W = 490 \frac{lb}{ft^3} * \frac{t_s}{12} * (A_s + 2A_H) \quad (B.1)$$

Donde W corresponde al peso del recipiente en libras, A_s , A_H son el área superficial del cilindro y del casco respectivamente; y t_s es el espesor del recipiente, cuya expresión es la B.4.

$$A_s = \pi DL \quad (B.2)$$

$$A_H = \frac{\pi D^2}{4} \quad (B.3)$$

$$t_s = \frac{PD}{2SE - 1,2P} + t_c \quad (B.4)$$

Donde P es la presión de diseño, D es el diámetro del recipiente y S, E son factores que dependen del material, para el acero inoxidable común son de 17500 y 0,85 respectivamente. Además, t_c es un espesor de corrosión mínimo, para las estimaciones de este informe se considera 0,125 pulgadas.

Finalmente, reemplazando todo en la ecuación de W, el peso se puede expresar como una función del diámetro, la presión y el largo de la siguiente forma,

$$W = 490 \frac{lb}{ft^3} \left(\frac{\left[\frac{PD}{2 * 17500 * 0,85 - 1,2 * P} \right] + 0,125}{12} \right) * \left(\pi DL + \frac{\pi D^2}{4} \right)$$

Anexo C

1. Datos obtenidos de simulación

Tabla 23: Datos de cada corriente de la simulación

	Unidades	S1	S2	S3	S4	S5	S6
Temperature	C	25,00	25,00	25,00	25,00	24,51	26,48
Pressure	bar	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	48,00
Molar Vapor Fraction		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Molar Enthalpy	cal/mol	-93.610	-68.262	-195.885	-56.941	-63.902	-63.854
Mass Enthalpy	cal/gm	-563,17	-3.789,13	-1.997,20	-1.777,06	-2.268,94	-2.267,25
Molar Entropy	cal/mol-K	-197,57	-38,97	-100,01	-57,38	-61,13	-60,91
Mass Entropy	cal/gm-K	-1,19	-2,16	-1,02	-1,79	-2,17	-2,16
Molar Density	mol/cc	0,01	0,06	0,02	0,02	0,03	0,03
Mass Density	gm/cc	1,25	0,99	1,81	0,79	0,83	0,83
Exergía física	kw	0,00	0,00	0,00	0,01	1,01	-4,77
Mole Flows	kmol/hr	0,37	1,11	0,62	37,45	283,62	283,62
Mole fraction							
LIGNINA		1,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
AGUA		0,00	1,00	0,00	0,00	0,31	0,31
OXIGENO		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
NITROGE		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
DIOXIDO		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
VANILLIN		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
METANOL		0,00	0,00	0,00	1,00	0,68	0,68
ASULFURI		0,00	0,00	1,00	0,00	0,00	0,00
DIMETIL		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
METHYLVA		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
LIG-SOL		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
VANI-SOL		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
1-HEX-01		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
NO		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
SO2		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Mass Flows	kg/hr	61,00	20,00	61,00	1.200,00	7.987,66	7.987,66
Volume Flow	l/min	0,82	0,34	0,56	25,22	160,59	161,02

	Unidades	S7	S8	S9	S10	S11	S12
Temperature	C	205,00	25,00	723,43	250,00	210,00	210,00
Pressure	bar	48,00	1,00	48,00	48,00	48,00	48,00
Molar Vapor Fraction		0,00	1,00	1,00	1,00	0,90	1,00
Molar Enthalpy	cal/mol	-57.832	0	5.161	1.586	-13.585	-12.039
Mass Enthalpy	cal/gm	-2.053,41	0,00	178,88	54,97	-473,75	-421,17
Molar Entropy	cal/mol-K	-43,30	1,05	2,16	-2,68	-12,51	-7,72
Mass Entropy	cal/gm-K	-1,54	0,04	0,07	-0,09	-0,44	-0,27
Molar Density	mol/cc	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Mass Density	gm/cc	0,57	0,00	0,02	0,03	0,04	0,03
Exergía física	kw	250,19	0,00	4.646,38	2.594,90	2.710,57	3.482,85
Mole Flows	kmol/hr	283,62	827,18	827,18	827,18	1.110,79	1.114,27
Mole fraction							
LIGNINA		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
AGUA		0,31	0,00	0,00	0,00	0,08	0,09
OXIGENO		0,00	0,21	0,21	0,21	0,16	0,14
NITROGE		0,00	0,79	0,79	0,79	0,59	0,60
DIOXIDO		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01
VANILLIN		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
METANOL		0,68	0,00	0,00	0,00	0,17	0,16
ASULFURI		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
DIMETIL		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
METHYLVA		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
LIG-SOL		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
VANI-SOL		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
1-HEX-01		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
NO		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
SO2		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Mass Flows	kg/hr	7.987,66	23.864,35	23.864,35	23.864,35	31.852,00	31.852,00
Volume Flow	l/min	235,58	341.750,09	23.798,13	12.492,77	11.951,97	15.535,56

	Unidades	S13	S14	S15	S16	S17	S18
Temperature	C	502,51	143,28	40,00	50,00	100,47	25,00
Pressure	bar	48,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
Molar Vapor Fraction		1,00	1,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Molar Enthalpy	cal/mol	-9.386	-12.585	-88.298	-87.605	-99.001	-102.640
Mass Enthalpy	cal/gm	-328,33	-440,26	-3.207,85	-3.623,41	-4.418,71	-4.581,12
Molar Entropy	cal/mol-K	-3,44	-1,24	-111,91	-103,25	-108,87	-138,59
Mass Entropy	cal/gm-K	-0,12	-0,04	-4,07	-4,27	-4,86	-6,19
Molar Density	mol/cc	0,00	0,00	0,04	0,03	0,04	0,05
Mass Density	gm/cc	0,02	0,00	1,08	0,76	0,97	1,05
Exergía física	kw	5.271,18	276,69	-16,66	-25,74	-52,01	-0,14
Mole Flows	kmol/hr	1.114,27	1.114,27	15,64	14,76	8,55	8,55
Mole fraction							
LIGNINA		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
AGUA		0,09	0,09	0,70	0,71	0,95	0,95
OXIGENO		0,14	0,14	0,00	0,00	0,00	0,00
NITROGE		0,60	0,60	0,00	0,00	0,00	0,00
DIOXIDO		0,01	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00
VANILLIN		0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,01
METANOL		0,16	0,16	0,25	0,26	0,00	0,00
ASULFURI		0,00	0,00	0,02	0,02	0,04	0,04
DIMETIL		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
METHYLVA		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
LIG-SOL		0,00	0,00	0,02	0,00	0,00	0,00
VANI-SOL		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
1-HEX-01		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
NO		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
SO2		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Mass Flows	kg/hr	31.852,00	31.852,00	430,52	356,98	191,51	191,51
Volume Flow	l/min	24.951,51	642.996,33	6,61	7,84	3,29	3,05

	Unidades	S19	S20	S21	S22	S23	S24
Temperature	C	25,00	26,45	24,93	93,34	193,18	185,00
Pressure	bar	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
Molar Vapor Fraction		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Molar Enthalpy	cal/mol	-68.854	-69.323	-246.757	-251.707	-129.013	-130.414
Mass Enthalpy	cal/gm	-3.381,91	-3.687,19	-3.995,69	-4.853,98	-1.138,22	-1.150,58
Molar Entropy	cal/mol-K	-42,94	-39,48	-637,23	-571,46	-109,13	-116,71
Mass Entropy	cal/gm-K	-2,11	-2,10	-10,32	-11,02	-0,96	-1,03
Molar Density	mol/cc	0,05	0,05	0,02	0,02	0,01	0,01
Mass Density	gm/cc	0,97	1,00	0,95	0,81	1,06	1,02
Exergía física	kw	0,00	0,00	-0,08	-49,47	0,57	0,45
Mole Flows	kmol/hr	22,84	29,84	1,54	1,30	0,25	0,25
Mole fraction							
LIGNINA		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
AGUA		0,97	0,99	0,50	0,60	0,00	0,00
OXIGENO		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
NITROGE		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
DIOXIDO		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
VANILLIN		0,00	0,00	0,04	0,00	0,26	0,00
METANOL		0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00
ASULFURI		0,00	0,01	0,07	0,00	0,41	0,41
DIMETIL		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
METHYLVA		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
LIG-SOL		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
VANI-SOL		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,26
1-HEX-01		0,03	0,00	0,39	0,40	0,33	0,33
NO		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
SO2		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Mass Flows	kg/hr	465,00	561,06	95,39	67,20	28,19	28,19
Volume Flow	l/min	8,01	9,35	1,67	1,38	0,44	0,46

	Unidades	S25	S26	S27	S28	S29	S30
Temperature	C	10,00	10,00	30,00	-5,28	46,85	-2,91
Pressure	bar	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
Molar Vapor Fraction		0,00	0,00	0,00	0,00	1,00	1,00
Molar Enthalpy	cal/mol	-149.962	-109.546	-90.366	-68.768	-12.711	-2.459
Mass Enthalpy	cal/gm	-1.497,85	-723,71	-1.076,07	-2.583,90	-444,41	-84,70
Molar Entropy	cal/mol-K	-139,07	-151,25	-144,66	-76,94	-3,17	-0,43
Mass Entropy	cal/gm-K	-1,39	-1,00	-1,72	-2,89	-0,11	-0,01
Molar Density	mol/cc	0,01	0,01	0,01	0,03	0,00	0,00
Mass Density	gm/cc	1,25	1,06	1,18	0,86	0,00	0,00
Exergía física	kw	0,01	0,00	-0,20	5,61	70,80	9,81
Mole Flows	kmol/hr	0,18	0,06	0,88	6,22	1.098,63	861,65
Mole fraction							
LIGNINA		0,00	0,00	0,42	0,00	0,00	0,00
AGUA		0,00	0,00	0,41	0,39	0,08	0,00
OXIGENO		0,00	0,00	0,00	0,00	0,14	0,18
NITROGE		0,00	0,00	0,00	0,00	0,61	0,78
DIOXIDO		0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,01
VANILLIN		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
METANOL		0,00	0,00	0,15	0,61	0,16	0,03
ASULFURI		0,55	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00
DIMETIL		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
METHYLVA		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
LIG-SOL		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
VANI-SOL		0,00	0,99	0,00	0,00	0,00	0,00
1-HEX-01		0,44	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00
NO		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
SO2		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Mass Flows	kg/hr	18,47	9,72	73,54	165,47	31.421,49	25.014,83
Volume Flow	l/min	0,25	0,15	1,04	3,19	487.164,39	322.664,70

	Unidades	S31	S32	S33	S34	S35	S36
Temperature	C	70,05	25,00	17,29	400,00	212,22	10,00
Pressure	bar	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
Molar Vapor Fraction		0,00	0,00	0,00	1,00	1,00	0,00
Molar Enthalpy	cal/mol	-63.190	-64.363	-64.476	-54.607	-56.227	-68.526
Mass Enthalpy	cal/gm	-2.337,32	-2.380,71	-2.385,83	-3.031,16	-3.121,06	-3.803,80
Molar Entropy	cal/mol-K	-56,10	-61,04	-61,45	-3,79	-6,61	-39,88
Mass Entropy	cal/gm-K	-2,07	-2,26	-2,27	-0,21	-0,37	-2,21
Molar Density	mol/cc	0,03	0,03	0,03	0,00	0,00	0,06
Mass Density	gm/cc	0,77	0,83	0,84	0,00	0,00	1,01
Exergía física	kw	-83,07	-0,42	23,60	3.889,29	2.932,22	60,69
Mole Flows	kmol/hr	236,97	236,97	243,19	1.054,66	1.054,66	8.326,27
Mole fraction							
LIGNINA		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
AGUA		0,36	0,36	0,36	1,00	1,00	1,00
OXIGENO		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
NITROGE		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
DIOXIDO		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
VANILLIN		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
METANOL		0,64	0,64	0,64	0,00	0,00	0,00
ASULFURI		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
DIMETIL		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
METHYLVA		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
LIG-SOL		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
VANI-SOL		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
1-HEX-01		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
NO		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
SO2		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Mass Flows	kg/hr	6.406,66	6.406,66	6.572,13	19.000,00	19.000,00	150.000,00
Volume Flow	l/min	137,86	129,01	130,85	983.785,56	709.353,87	2.479,39

	Unidades	S37	S38	S39	S40	S41	S42	S43
Temperature	C	78,33	25,00	45,27	20,76	12,00	13,28	24,63
Pressure	bar	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
Molar Vapor Fraction		0,00	1,00	1,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Molar Enthalpy	cal/mol	-67.289	-2	-4.367	-68.336	-68.491	-68.469	-68.269
Mass Enthalpy	cal/gm	-3.735,09	-0,06	-155,93	-3.793,21	-3.801,85	-3.800,61	-3.789,49
Molar Entropy	cal/mol-K	-35,98	1,04	1,14	-39,23	-39,76	-39,68	-39,00
Mass Entropy	cal/gm-K	-2,00	0,04	0,04	-2,18	-2,21	-2,20	-2,16
Molar Density	mol/cc	0,05	0,00	0,00	0,06	0,06	0,06	0,06
Mass Density	gm/cc	0,94	0,00	0,00	1,00	1,01	1,01	0,99
Exergía física	kw	1.032,74	0,00	264,47	5,36	7,51	6,04	0,00
Mole Flows	kmol/hr	10.768,64	10.754,68	11.664,94	9.858,37	1.387,71	1.387,71	1.387,71
Mole fraction								
LIGNINA		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
AGUA		1,00	0,00	0,08	1,00	1,00	1,00	1,00
OXIGENO		0,00	0,21	0,19	0,00	0,00	0,00	0,00
NITROGE		0,00	0,79	0,73	0,00	0,00	0,00	0,00
DIOXIDO		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
VANILLIN		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
METANOL		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
ASULFURI		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
DIMETIL		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
METHYLVA		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
LIG-SOL		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
VANI-SOL		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
1-HEX-01		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
NO		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
SO2		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Mass Flows	kg/hr	194.000,00	310.276,65	326.673,74	177.602,90	25.000,00	25.000,00	25.000,00
Volume Flow	l/min	3.436,42	4.441.281,82	5.143.220,26	2.965,89	414,01	414,51	419,05

Anexo D

Tabla 24: Distribución de tamaño de partícula de la lignina

Tamaño de partícula (μm)	Cantidad normalizada de partículas
0,04	0%
0,05	7%
0,06	15%
0,07	22%
0,08	43%
0,09	13%
0,1	0%

Tabla 25: Distribución de tamaño de partícula de la vainillina

Tamaño de partícula (μm)	Cantidad normalizada de partículas
400	0%
600	5%
800	10%
900	19%
1000	45%
1100	17%
1200	4%
1300	0%