AVANCES RECIENTES EN LA SÍNTESIS Y OPTIMIZACIÓN DE PROCESOS DE PRODUCCIÓN DE COMBUSTIBLES FÓSILES Y RENOVABLES

RECENT ADVANCES IN PROCESS SYNTHESIS AND OPTIMIZATION OF FOSSIL AND RENEWABLE FUELS PRODUCTION

Janeibis Almeida Carrasquilla[1] Yiceth Loraine Mórelo Indaburo[2]
Ángel Darío González Delgado[3]
Facultad de Ingeniería, Arquitectura, Artes y Diseño. Universidad de San Buenaventura, Calle Real de Ternera # 30 -966, Cartagena, Colombia.
Correo-e: janeibisalmeida@hotmail.com; yiceth.m.indaburo@gmail.com; agonzalezd@usbctg.edu.co

RESUMEN

Debido al incremento de la demanda energética mundial y al calentamiento global derivado del procesamiento de materias primas a gran escala mediante procesos poco eficientes y a la quema de combustibles fósiles, se ha intensificado la investigación en el desarrollo de topologías de procesamiento cada vez más eficientes bajo los criterios técnico, económico, energético y ambiental, tanto para el aprovechamiento de recursos no renovables, como renovables. La optimización de procesos permite seleccionar, a partir de un conjunto de alternativas posibles para transformar una materia prima en un producto final, aquella que mejor satisfaga un objetivo determinado. En los últimos años se ha comprobado, a través de investigaciones y aplicaciones prácticas, que la optimización es una potente herramienta que ayuda en la solución sistemática de los problemas de síntesis e integración de procesos.

En este artículo de revisión, los autores, muestran los avances recientes en la síntesis y optimización de procesos de producción de combustibles de origen fósil y renovable. Así como las variaciones de los enfoques utilizados para el desarrollo de metodologías jerárquicas, basadas en superestructuras o híbridas.

En la producción de combustibles fósiles, se muestran estudios realizados para optimizar cadenas de abastecimiento, utilización de recursos para exploración, explotación, producción y distribución de crudo, así como para la refinación de crudos de distintas características. En cuanto a los combustibles de origen renovable, se describen distintas contribuciones realizadas para optimizar elementos y topologías de producción de biocombustibles de primera generación provenientes de cultivos destinados a la alimentación humana, biocombustibles de segunda generación provenientes de oleaginosas no comestibles y residuos lignocelulósicos, y biocombustibles de tercera generación, obtenidos mediante el desarrollo de tecnologías emergentes.

Palabras claves: Biocombustibles, Combustibles fósiles, Energía, Optimización, Síntesis de procesos.

ABSTRACT

Due to the increase of the world energy demand, and the global warming derived from the large-scale raw material processing by means of slightly efficient processes and the use of fossil fuels, research is being focused on the development of more efficient process topologies taking into account technical, economic, energy and environmental criteria, for fossil and renewable feedstocks. Process optimization allows to select, from a set of possible alternatives to transform a raw material into a final product, that one that matches a certain target. In the last years, it has been proved, across investigations and practical applications, that process optimization is a powerful tool that it helps in the systematical solution of the problems of synthesis and process integration. In this review article, the authors shows the recent advances in the synthesis and process optimization for production of fossil and renewable fuels. As well as the changes of the approaches used for the development of hierarchic methodologies, mathematical programming-based methodologies, and hybrid methodologies.

It is shown that for the production of fossil fuels, studies are focused on optimization of supply chains, use of resources for exploration, development, production and distribution of crude oil, as well as for the refining of feedstocks with specific characteristics. In the case of renewable fuels production, different contributions are focused on optimization of elements and topologies for production of first and second generation biofuels, and process synthesis for third generation biofuels obtained by the development of emergent technologies.

Keywords: Biofuels, Energy, Fossil fuels, Optimization, Process Synthesis,

1. INTRODUCCION

El crecimiento de la población sigue siendo uno de los principales impulsores de la demanda de energía, junto con el desarrollo económico y social. Mientras que la población mundial se ha incrementado en más de 1500 millones durante las últimas dos décadas, la tasa global de crecimiento de la población ha venido disminuyendo. El número de personas sin acceso a la energía comercial se ha reducido un poco, y la estimación más reciente del Banco Mundial indica que es de 1,2 billones de personas [1]. Debido al incremento de las necesidades energéticas, principalmente en los países industrializados, se han planteado distintas alternativas de mejora a los procesos producción de combustibles fósiles y en el transporte de este, adicionalmente, se ha aumentado el interés en el aprovechamiento sostenible de la energía y la protección del medio ambiente. La optimización de procesos de producción de combustibles fósiles y renovables, son propiamente importantes debido a los beneficios ambientales, económicos y energéticos que ofrece. El precio de los combustibles fósiles tiene una estricta relación con las metodologías de producción, la moderación de estos precios pasa por la optimización de los procesos de extracción,

transporte, distribución y consumo para sacar el mayor partido de los mismos [2], actualmente estos combustibles ocupan el 80% de la energía primaria consumida en el mundo, de los cuales el 58% solo es consumido por el sector del transporte [3]. El uso excesivo de los combustibles fósiles ha causado un problema de emisiones, originando conflictos internacionales relacionados con la seguridad energética [4]. Por otra parte, la preocupación por el calentamiento global, da lugar al surgimiento de alternativas energéticas más respetuosas con el medio ambiente llamadas biocombustibles. Una muestra de esto, es que el gobierno de España en su plan energético se enfoca en energías municipales, industriales, lodos de estaciones depuradoras de aguas residuales (EDAR) y solar (fotovoltaico, térmico y termoeléctrico) como sus principales fuentes de energía, anunciando que para el 2020 se convertirán en la energía del futuro [5]. El aporte de la energía renovable también ayuda a la conservación de las reservas de los combustibles fósiles tales como el petróleo, el carbón y el gas natural [4].

Las industrias en todo el mundo con su visión a la sostenibilidad dan lugar al desarrollo las Biorrefinerías, infraestructuras creadas para la producción de combustibles, apuntando a utilizar los procesos unitarios diseñados en las refinerías a base de petróleo, para la obtención de este, a partir de biomasa renovable. Alejándose así de los recursos fósiles, enfocándose particularmente en el empleo de microorganismos modificados para producir combustibles útiles industrialmente [6], entre estas fuentes biológicas, se le ha dado una creciente atención a los materiales lipídicos tales como grasas y aceites, los diferentes procesos de producción que utilizan las grasas y aceites como materia prima producen combustibles y otros productos químicos con diferentes composiciones y propiedades [7]. La transesterificación del aceite o grasa con un alcohol como metanol en presencia de un catalizador, reduce la viscosidad del aceite a una gama, esta propiedad y su composición simula la del combustible diésel derivado del petróleo, dándole el nombre de "biodiesel" [8], al aceite de palma se le realiza hidrotratamiento catalítico para producir biodiesel hidrogenado (BHD), conocido también como "diésel renovable", para este proceso se utiliza un reactor de lecho fijo de flujo continuo con un catalizador [9].

La eficiencia energética de combustibles fósiles y renovables es un componente importante de la economía de la energía, ya que ayuda a lograr un ahorro. Existe un enorme potencial para mejorar la eficiencia energética a lo largo de toda la cadena de valor de la energía. El World Energy Council (WEC por sus siglas en ingles) en su informe publicado el 2013, con el nombre World Resources Energy (WER por sus siglas en inglés) ofrece algunos indicadores cuantitativos para las distintas fases de la cadena de valor y para industrias específicas [1]. Sin embargo, la eficiencia energética no es sólo una cuestión de la utilización de tecnologías eficientes, las soluciones también deben tener en cuenta los aspectos económicos. Las tecnologías de eficiencia energética serán ampliamente utilizadas sólo cuando sean económicamente viables, en su vida útil, y cuando no haya barreras de implementación [10].

El diseño y análisis de procesos son una de las disciplinas básicas de la ingeniería química: el diseño de proceso se puede definir como la tarea de seleccionar y combinar operaciones de la unidad para transformar materias primas en productos definidos por un camino de reacción dada [11], el análisis de procesos es la concepción de una visión sistémica que

tiene como objetivo captar y explicar los diferentes tipos de fuerzas y mecanismos que pueden influir en la evolución de una empresa o de una red de firmas [12].

El objetivo principal de esta revisión es conocer las diferentes investigaciones de los avances recientes en la síntesis y optimización de procesos de producción de combustibles fósiles y renovables. El conocimiento y desarrollos de estos, se hacen vitales para lograr una producción sostenible basada en la refinería de bio-ciclo estrecha con el mínimo impacto ambiental, los resultados de optimización también darían un mejor conocimiento sobre el mecanismo de procesos y comportamientos que son todavía relativamente desconocidos.

2. SINTESIS DE PROCESOS

La síntesis de procesos más allá de una escogencia de una operación, implica una toma de decisiones compleja que la mayoría de las veces inicia con incertidumbre ya que su fin es optimizar el costo, el producto y la seguridad. Intranquilos por la responsabilidad que implica el diseño de un proceso muchos de los profesionales de la disciplina inician la postulación de heurísticas que de alguna forma facilitaran la tarea. Uno de los autores preocupados por este tema fue Douglas, uno de los pioneros en proponer un marco conceptual integral para el diseño de procesos, que se basa en la heurística y sugiere una jerarquía de niveles de decisión para perfeccionar un proceso a partir de una estructura de entrada-salida sencilla hacia un diagrama de flujo detallado [11]. Sin duda alguna, muchas de las postulaciones fueron de ayuda para el crecimiento de la industria, pero el objetivo principal se encontraba en lograr que todas las industrias hablaran un solo lenguaje y donde nacen las guías de diseño de procesos y las llamadas "herramientas de diseño". En la Tabla 1 se observara la caracterización de dos enfoques de la síntesis como los son los enfoques jerárquicos y matemáticos [13].

Tabla 1. Diferencias entre los enfoques de síntesis de procesos más comunes

Enfoque basado en la descomposición jerárquica	**Enfoque basado en programación matemática**
• La descomposición de un problema complejo en varios problemas pequeños más fáciles	• Considera la posibilidad de intercambios de forma explícita e interacciones entre los subsistemas.
• Cinco niveles jerárquicos 1. Batch vs. continuo. 2. Estructura de entrada – salida 3. Estructura de reciclaje y purga 4. Sistemas de separación y recuperación	• Tres etapas principales 1. Postulación de un conjunto de superestructuras. 2. Formulación de un problema de programación matemática. 3. Determinación de la solución óptima

5. Redes de Intercambio de calor	
• La heurística se utiliza en cada nivel. • Produce un diseño de caso base • No considera la interacción entre los subsistemas	• Basado en la formulación de una superestructura para optimizar • Produce una estructura de topología de proceso óptimo con los parámetros operativos • Algoritmos limitados a problemas de tamaño moderado

El término "síntesis" fue propuesto por Rudd, Powers y Siirola [14]. Yuan [15], afirmó que la síntesis de procesos es considerada el centro del diseño, iniciado por autores como Douglas, Barnicki & Siirola, y Westerberg, 2004. El cual, en la última década ha tenido un impacto significativo en el desarrollo, diseño y operación de procesos petroquímicos, proporcionando metodologías sistemáticas para identificar rendimientos, condiciones de diseño y redes óptimas.

El diseño de procesos por etapas es la norma en la práctica profesional, cada etapa proporciona la información necesaria para pasar a la siguiente etapa y llegar a su aprobación. El diseño conceptual decide tamaño de la planta, la ubicación y la tecnología amplia. El diseño detallado resuelve todos los más finos detalles del diseño. La etapa final de diseño produce entregables detallados que permiten que la plantase construya de acuerdo con las intenciones del diseño. Estas etapas se pueden combinar deliberadamente con el fin de acelerar el proyecto, aunque esto tendrá repercusiones en los costos y la calidad negativas [16].

La viabilidad económica siempre ha sido un objetivo fundamental en el diseño de procesos, sin embargo, el enfoque reciente de las investigaciones en optimizaciones de obtención de combustibles se apunta a los aspectos ecológicos más allá de la optimización tradicional con respecto a la eficiencia energética, los procesos no sólo deben ser económicamente viables, sino también sostenible en todo su ciclo de vida. Por lo tanto requieren la introducción de nuevos indicadores de evaluación como la eficiencia de carbono, huella ecológica o el Eco -indicador 99 [11], que es un método de medición de daños orientado al ciclo de vida del producto en un sentido de sustentabilidad, ofrece una manera de medir los impactos ambientales y muestra el resultado en una calificación final [17], actualmente incluido en herramientas como Simapro, midiendo los daños que el ciclo de vida que un producto pueda causar a la salud humana, a la calidad del ecosistema y a los recursos enfocándose estrictamente en la sustentabilidad. La inclusión de métodos basados en sostenibilidad se han considerado sólo en el contexto de producción de bioetanol de primera generación y biodiesel realizando estudios de simulación que incluyen el pre-tratamiento de la biorrefinerías [18, 19], el software de simulación Aspen Plus está diseñado para proporcionar resultados tecno-económicos para el diseño óptimo de la red de intercambiadores de calor, ubicación de las instalaciones de la planta, la inversión de

capital, planificación de la producción, control de inventario, logística y las decisiones de gestión. La logística de suministro puede parecer un tema descentralizado en el diseño y producción, pero se ha ido integrando poco a poco debido a la estructura de crecimiento estacional y el alto costo de transporte de la biomasa [20].

En el escenario central del *World Energy Outlook* (WEO por sus siglas en inglés) 2014, se contempla que para el 2040 el suministro mundial de energía primaria se dividirá en cuatro partes prácticamente iguales: petróleo (26% del total), gas (24%), carbón (24%) y fuentes de bajas emisiones de CO2 (renovables y nuclear, con un 19% y 7% del total, respectivamente). La Agencia Internacional de la Energía (AIE) no contempla ninguna limitación física en la disponibilidad de recursos durante el periodo 2012-2040, aunque la producción de cada uno de los diferentes tipos de combustibles fósiles (carbón, petróleo y gas), así como del combustible nuclear (uranio) deberá enfrentar y superar diversos e importantes desafíos [21]. Se considera que los recursos mundiales del petróleo son suficientes para satisfacer el crecimiento proyectado de la demanda hasta el año 2030, con una producción cada vez más concentrada en la Organización de Países Exportadores de Petróleo en el supuesto de que la inversión necesaria sea inminente [22].

La quema de combustibles fósiles genera contaminantes, la reducción de los costos asociados a esto, se pueden calcular a través de la exergía. Una tonelada limpia de combustible fósil se define como la diferencia entre su energía máxima recuperable (o exergía) y su costo de reducción de exergía, el contenido de energía de combustibles fósiles se ve afectado por las condiciones del medio ambiente. Un aumento de emisiones de CO_2 en la atmósfera y la temperatura debido al efecto invernadero, dará lugar a una disminución de su energía disponible [23]. El carbón es el combustible fósil más abundante en el planeta, el desarrollo de carbono ha tenido efectos notables en los mercados de energía, dado que el precio de las emisiones influye en los precios de la energía y el desarrollo de energías renovables [24]. Recientemente, la tecnología de carbón limpio ha estado en desarrollo como un remedio para la contaminación del medio ambiente y como un medio para maximizar la eficiencia energética [25].

En muchos países han hecho esfuerzos para originar políticas adecuadas para la promoción del uso de energías renovables apoyando también a la conservación de los combustibles fósiles [26]. Los combustibles renovables, pueden proporcionar unas alternativas limpias para la producción de electricidad, una de estas sería la aceleración de la innovación en tecnologías renovables para contribuir a reducir el coste de las energías renovables pudiendo así competir en igualdad de condiciones con las fuentes de energía convencionales [27].

Una vía para la mitigación del cambio climático son combustibles líquidos neutros en carbono, en forma de biocombustibles y combustibles sintetizados utilizando energías renovables [28], algunos *Refuse Derived Fuels* (RDF por sus siglas en inglés) no sólo contienen biomasa, también albergan un poco de material fósil, por lo tanto, puede ser clasificado parcialmente como CO_2 de combustibles neutros [29].

El biodiesel también es conocido por ser biodegradable, en términos de combustibles ambientales es el más nombrado, por su baja toxicidad, menores emisiones de contaminantes nocivos (CO, SO*x* e hidrocarburos no quemados), manipulación y facilidad

de distribución. A pesar de esto, los defensores del biodiesel y desarrolladores todavía les resulta difícil entrar en el mercado de la energía convencional dominado por los combustibles fósiles [30]. Tradicionalmente, el biodiesel se produce utilizando catalizadores básicos homogéneos, tales como hidróxido de sodio (NaOH) e hidróxido de potasio (KOH),esta ruta de producción exige un alto materia prima de aceite pureza que de otro modo se reducirá el rendimiento del proceso debido a las reacciones secundarias tales como saponificación [31]. Además, los catalizadores homogéneos son generalmente difíciles de ser eliminados de las corrientes del producto y esto incurrirá en costos de purificación adicional, sin embargo en lugar de cambiar las materias primas comestibles a materias primas no comestibles o desechos para evitar la comida frente al cuestionamiento ético de combustible, se han explorado intensamente otros métodos avanzados de producción de biodiesel [32].

3. AVANCES RECIENTES EN LA SÍNTESIS Y OPTIMIZACIÓN DE PROCESOS

En los avances recientes en la síntesis de procesos es impulsada por la tendencia al ahorro de energía y la conservación del medio ambiente y presenta desafíos derivados de la introducción de nuevas materias primas, se enfoca en los avances más significativos del diseño y de la optimización, como en los nuevos enfoques que integran los estudios experimentales y actividades de síntesis, procesos multi-escala y modelos sustitutos para capturar con precisión el comportamiento de combustibles fósiles y renovables, generación sistemática de alternativas para el procesamiento, y por último la de optimización global, robusta, y estocástico para la identificación de las alternativas óptimas [33].

3.1 Avances recientes en la síntesis y optimización de los procesos de producción de combustibles fósiles

Flores-Salazar et al [34], estudiaron un caso de 10 pozos de hidrocarburos con presiones de fondo y profundidades distintas, pero con igual diámetro, aplicando un modelo de ecuaciones no lineales para la predicción del flujo de masa a través de medios porosos, con el propósito de planificar la producción de gas de estos, incorporando restricciones definidas de producción, tales como los factores geológicos y la interconexión entre los pozos. Verificado con resultados numéricos, que con las nuevas formulaciones de separación y el uso de funciones externas disminuye las dificultades de convergencia. Zhao, Luo y Xia [35], expusieron un modelo de optimización híbrida de pozos de gas basado en ingeniería de yacimientos, encontrando el control de las condiciones de presión del depósito, aspecto crucial para llegar a una tasa de extracción óptima. La economía fue introducida en otro modelo para predecir la producción de petróleo a mediano y largo plazo.

Klemes [36], utiliza un enfoque de diseño jerárquico dirigido por dos pasos claves; Primero se manejan las operaciones unitarias de estado estacionario del problema y seguidamente la integración energética. Bamufleh, Ponce-Ortega y El-Halwagi [37], le dieron apertura a la maximización del uso de los recursos de proceso, asumiendo como objetivo el diseño de sistemas de cogeneración por el método de optimización del ciclo Rankine (SRC). Sheu y

Mitsos [38], ejecutaron la optimización de una planta solar de combustible fósil híbrido mediante software Aspen Plus ® para maximizar la producción de trabajo, en una entrada fija de combustibles y el área de helióstatos fijo durante un año entero, elaboraron un procedimiento heurístico apuntando a dos tipos de variables de optimización: las de diseño y las operacionales. El optimizador sería capaz de fijar los valores de diseño, luego optimizar los operacionales y seguido cambiar los datos de diseño según lo obtenido y luego volver a optimizar las variables operacionales y así sucesivamente.

Powell, Hedengren y Edgar [39], estudiaron la utilización de energía solar operada de modo "híbrido" con gas natural como una mejora a la utilización de combustibles fósiles mediante la adición de grados de libertad y la optimización del sistema, el artículo mostro que existe una sinergia entre un sistema de energía solar térmica y un sistema de combustible fósil, sugiriendo que tal vez el mejor paradigma para adoptar es que la energía solar y fósil debería complementarse entre sí, en lugar de competir entre sí.

Soemardan, Purwanto y Arsegianto [40], analizaron el campo de gas Donggi, implementando un modelo de optimización de la producción de gas, basado en el enfoque de costo marginal para maximizar el beneficio económico mediante la utilización de Matlab creando una red de asignación de producción combinada con latas a de infraestructura de presión-flujo para pozos, tuberías e instalaciones. El resultado mostro claramente la relación entre los requisitos del usuario y la tasa de producción de gas óptima, ya que la velocidad de producción óptima y el máximo beneficio variaron en función del valor de la presión de gas de venta, el precio del gas, y la duración del contrato. Kamrava et al [41], analizaron el caso de una planta de producción de etileno, con el propósito de disminuir la llamarada y acceder a beneficios ambientales y económicos que pueden ser balanceados con el costo de proceso de reconversión. El cumplimiento de su estudio los llevo afirmar que: Cuando las causas, magnitudes y frecuencia de la quema están debidamente comprendidos e incorporados en el diseño y operación de las plantas industriales, la reducción de la quema se puede lograr significativamente.

Gutiérrez-Arriage et al [42], propusieron un enfoque sistemático para la integración energética, involucrando la recuperación residuos calóricos a través de un orgánico de ciclo Rankine (ORC) dividido en dos etapas: En la primera etapa, los objetivos de calefacción y refrigeración se determinan a través integración energética, permitiendo la identificación del exceso disponible para el uso en el ORC. La segunda etapa usa algoritmos genéticos para la optimización de las condiciones de funcionamiento y diseño del sistema de cogeneración. Los resultados mostraron que la selección óptima de las condiciones de funcionamiento y fluido de trabajo es muy importante para reducir los costes asociados al proceso. Elia, Li y Floudas [43], concibieron cuidadosamente un modelo de optimización de una red de gas natural a líquidos (GTL) para una refinería ubicada en Pennsylvania, mediante el uso de una estrategia de horizonte rodante. Recomendando la estrategia para modelos de planificación a largo plazo. Obteniendo un valor actual neto inferior, pero, perfiles de ingresos y el coste más estables, que pueden ser más atractivos económicamente.

3.2 Avances recientes en la síntesis y optimización de los procesos de producción de combustibles renovables

Alvarado-Morales et al [44], utilizaron una metodología sistemática para el diseño y análisis de la producción de bioetanol, considerando una ruta de producción conocida, teniendo como objetivo principal el análisis del funcionamiento, la sostenibilidad y el costo del equipo y operacional, ya que se hace elevado debido a la gran cantidad de agua que circula en el sistema. En base a estos, Identificaron, una mejora en la reducción de aguas residuales y del impacto ambiental, pero no un ahorro energético representativo en la separación de ellas. Por lo tanto, consideraron necesario examinar con detalle el tratamiento previo y la hidrólisis. Tan et al [45], mostraron una configuración óptima del sistema multifuncionales de bioenergía dadas para indicadores de la huella terrestre, hídrica y de carbono, a través del análisis de diferentes escenarios para la producción integrada de biodiesel, etanol y electricidad con las condiciones de demandas energéticas previstas en Filipinas. Obteniendo la optimización de un modelo de ciclo de vida basado en insumo-producto estableciendo balances de materia y energía del sistema, capaz de identificar el mejor nivel de producción de las diferentes salidas del sistema, dentro de los límites inferior y superior especificados, lo que es necesario para cumplir con los límites de la huella. Pokoo-Aikins et al [46], realizaron el diseño y análisis técnico económico de un sistema integrado para la producción de biodiesel a partir de aceite de microalgas del género *Chlorella* sp., mediante la absorción de dióxido de carbono de los gases de salida de una central eléctrica, utilizando Aspen Plus para la simulación del modelo de reacción de transesterificación de dos etapas con catalizadores alcalinos y Aspen Icarus para el análisis económico. Los resultados revelaron una producción de biodiésel rentable y con las condiciones adecuadas de selección, crecimiento y tratamiento de algas, una alternativa competitiva a los alimentos derivados aceites vegetales. Ng [47], realizó un procedimiento de segmentación automatizada basada en optimización para determinar los niveles máximos de producción de biocombustibles y de ingresos en una biorrefinería integrada, logrando esto mediante un análisis de presión y el diseño detallado de la red de proceso.

Martín y Grossmann [48], presentaron la optimización de una superestructura para la producción de bioetanol a través de la gasificación de un material lignocelulósico. Describieron las alternativas consideradas para la superestructura, que incluyen principalmente dos tipos de gasificación, diferentes limpiar procesos y dos caminos sintéticos diferentes, catalítica y la fermentación. Obteniendo resultados prometedores para la rentabilidad de etanol lignocelulósico ya que la energía consumida (20 MW) y el costo de producción (0,66 $ / gal) son ambos inferiores a los valores óptimos para plantas de bioetanol a base de maíz. Kokossis et al [49], describieron un método de síntesis proceso para fabricación cadenas complejas o redes en biomasa sistemas industriales basados, considerando modelos de proceso de fabricación y de rendimiento industriales, rendimiento de la logística y superestructura. Bao et al [50], implantaron en tres casos de estudio el método *shortcut* para la síntesis y proyección de biorrefinerías integradas. Realizando un seguimiento de las especies químicas, conectando varias corrientes con tecnologías de procesamiento, e incrustando posibles configuraciones de interés. Los

resultados obtenidos demostraron la capacidad del método propuesto para generar una amplia variedad de caminos para lograr el mismo objetivo. Pero, una gran variación en la construcción de los bloques y las interconexiones. También manifiesta media la inclusión de una función objetiva económica la reducción de la complejidad de los caminos ideados.

Ubando et al [51], estos autores estudiaron un sistema multi-funcional en bioenergía haciendo más eficiente los productos energéticos de la biomasa, utilizando un modelo de programación lineal entera mixta (MILP) para optimizar y diseñar el sistema ayudando a la huella de carbono y al rendimiento económico. Este modelo satisfago el objetivo principal y trabaja en la optimización de mezcla de varias materia primas de biomasas. Cucek et al [52], analizaron la síntesis de una red de biomasa integrado óptimamente a través de MILP. Utilizando los procesos de primera, segunda y tercera generación de biocombustibles tales como el bioetanol, biodiesel, hidrogeno, etc. La aplicación de la síntesis de la red al suministro de una biorefinería que integra calor con el máximo rendimiento económico. Basándose en el modelo multi-periodo propuesto para optimizar los recursos de biomasa y a la demanda de productos. Proporcionando una excelente herramienta para la síntesis de cualquier red de cadena de suministro de energía. Por último el modelo cambio a un modelo de optimización multi-objetivo, teniendo como fin obtener mejores soluciones. Pinzón, González-Delgado y Kafarov [53], analizaron los biocombustibles obtenibles en una biorrefinerías de microalgas, a partir de la optimización del porcentaje de metabolitos, teniendo en cuenta las cuestiones técnico económicas y fijando la capacidad de producción y del coste de las materias primas en 100.000 toneladas de biomasa por año y de $ 500/ton, respectivamente. Los resultados no presenta ingresos positivos porque es necesario un mínimo de aceite rentable o composición de hidratos de carbono 100%; sin embargo, las pérdidas económicas podrían ser contrarrestadas con el uso integral de la biomasa genera beneficios positivos en la comercialización de sustancias valiosas tales como pigmentos o ácidos grasos polizaturados (PUFAs) con composiciones mínimas rentables de 4.87% y 9,67% respectivamente.

Yuan, Chen y Gani [15], tuvieron como objetivo obtener una síntesis óptima del procesamiento de los biorenovables enfocándose a futuras direcciones. Con esto ayudaron acelerar la tecnología de las biorrefinerías y reducir la dependencia de los combustibles derivados del petróleo, a través del diseño y síntesis de los procesos de conversión de biorenovables. El campo de esta síntesis es la interacción bidireccional entre los desarrollos metodológicos y sus aplicaciones. Esto puede ayudar a resolver dudas sobre los estudios de los biorenovables hacia sus usos comerciales. González-Delgado, Kafarov y El-Halwagi [54], propusieron una metodología con un enfoque integrado para la síntesis del procesamiento de microalgas, basándose en la selección de productos y optimización, obteniendo dos topologías prometedores de biorrefinerías a base de microalgas: transesterificación y licuefacción hidrotérmica (HTL), mediante estas metodología. Stuart y Halwagi [55], se encargan de referenciar los diferentes diseños de las biorrefinerías presentes en la literatura. El-Halwagi y Pham [56], analizaron las configuraciones utilizadas en las biorrefinerías óptimas. Basándose en dos etapas de síntesis y optimización utilizando

materias primas y productos deseados usando el enfoque de avance-retroceso, que es la forma metodológica de sintetizar y optimizar las biorrefinerías.

Pinzón, González-Delgado, y Kafarov [57], estudiaron que la industria energética a partir de la biomasa es muy conveniente al momento de elegir las materias primas más aceptadas por el proceso, aumentando la sostenibilidad para las biorrefinerías en la producción de energía. Paredes – Morelos et al [58], desarrollaron una metodología hibrida utilizada en la síntesis de los proceso de la producción de biocombustibles a partir de aguas residuales, obteniendo como resultado respuesta entre los productos intermedios del biodiesel e hidrogeno. Utilizaron una optimización de rutas prometedoras que dieron como resultado que la ruta más adecuada fue la Licuefacción hidrotermal de suspensión orgánica. La Tabla 2 muestra la caracterización de los avances recientes en la síntesis y optimización de los procesos de producción de combustibles fósiles y renovables de los diferentes puntos de vista de algunos autores expuestos en el artículo.

Tabla 2. Avances recientes en la síntesis y optimización de los procesos de producción de combustibles fósiles y renovables.

Avances recientes en la síntesis y optimización de los procesos de producción de combustibles fósiles	**Avances recientes en la síntesis y optimización de los procesos de producción de combustibles renovables**
• Aplicación un modelo de ecuaciones no lineales para la predicción del flujo de masa a través de medios porosos • Modelo de optimización híbrida de pozos de gas basado en ingeniería de yacimientos. • Jerárquico dirigido por dos pasos claves. 1. Las operaciones unitarias de estado estacionario del problema. 2. Integración energética. • procedimiento heurístico apuntando a dos tipos de variables de optimización. 1. Las de diseño. 2. Las operacionales.	• Metodología sistemática para el diseño y análisis de la producción de bioetanol. • Configuración óptima del sistema multifuncionales de bioenergía dadas para indicadores de la huella terrestre, hídrica y de carbono. • Optimización de un modelo de ciclo de vida basado en insumo-producto estableciendo: 1. Balances de materias. 2. Balances de energías. • Sistema integrado para la producción de biodiesel a partir de aceite de microalgas del género *Chlorella* sp • Optimización de una superestructura para la producción de bioetanol a través de la gasificación de un material lignocelulósico.

4. AVANCES RECIENTES EN EL DESARROLLO DE TECNOLOGÍAS APLICADAS A COMBUSTIBLES FOSILES Y RENOVABLES

Los avances de las tecnologías aplicadas a los combustibles fósiles y renovables consisten en el conocimiento de la eficiencia de los equipos utilizados para el producto final, teniendo en cuenta su capacidad de producción y el agotamiento de la materia prima utilizada, Así mismo, el conocimiento de ventajas y desventajas generales que abarcan impactos sociales, económicos y ambientales [59]. Los avances tecnológicos deben estar enfocados a la mejora ambiental, promoviendo al desarrollo urbano de las ciudades [60].

Las innovaciones realizadas al proceso de biodiesel se centran en el desarrollo de catalizadores más eficientes, tales como oxido de calcio (CaO) que fue utilizado como un catalizador heterogéneo de base en la síntesis de biodiesel a partir de aceite de palma crudo [61], los autores, Zakaria y Harvey [62], estudiaron el efecto de un catalizador básico homogéneo por medio de la extracción reactiva/ in situ transesterificación para producir biodiesel. A partir de sus resultados obtenidos, descubrieron que los efectos de los parámetros de proceso hacia la tasa de rendimiento, conversión y reacción eran sustancialmente diferentes en comparación con el proceso de dos etapas convencional, y en la utilización de medios de reacción novedosos tales como fluidos supercríticos, así como en una variedad de materias primas de aceite como los aceites vírgenes y de desecho. En el proceso de producción de biodiesel se implica métodos complejos que requieren el diseño de procesos sistemáticos y optimización [63].

Demirbas [64], analizó al biodiesel, como combustible alternativo para motores de combustión interna, concluyendo que puede ser utilizado directamente o como mezcla de con 20% de biodiesel y 80% diésel de petróleo en el motor. Murugesan et al [65], estudiaron las perspectivas y oportunidades de la introducción de los aceites vegetales y sus derivados como combustible en motores diésel, optimizando la transesterificación con un catalizador alcalino llamado Pungamia pinnata, experiencia que concluyo que: el estermetílico del biodiesel (B100) puede ser utilizado directamente en motores sin ninguna modificación a corto plazo con un rendimiento ligeramente interior que el de diésel, el consumo de energía específico para el freno B20 es reducido ligeramente, y que el B20 es la mejor alternativa de combustible para los motores diésel. Naik et al [66], revisaron la producción de biocombustibles de primera y segunda generación, reconociendo que las biorrefinerías basadas en lignocelulosa serán capaces de acceder a una variedad mucho más amplia de material de alimentación, incluyendo la biomasa forestal. Por lo tanto, hay una necesidad de integrar el diseño de operación del reactor y el catalizador para mejorar la eficacia de los diferentes procesos utilizados para la producción de bioproductos y biocombustibles en un sistema de biorrefinería típico, aliviando el impacto perjudicial de los combustibles tradicionales en el medio ambiente. McCarthy, Rasul y Moazzem [67], analizaron experimentalmente el rendimiento y las emisiones de un motor de combustión

interno (ICE) alimentado con biodiesel tipo A y B midiéndolo de acuerdo con el estándar ISO 8178 y comparándolo el diésel de petróleo. El biodiesel A tiene emisiones de escape más bajos y un mejor rendimiento en comparación con el B debido al mayor contenido energético. Así que el biodiesel producido a partir de carne de res, cerdo, oveja y aceite de canola tiene un mejor rendimiento en comparación con el sebo de pollo y el aceite de cocina usado. En cuanto a la emisión de Ox, depende de un número de factores tales como el tipo de biodiesel, tipo de motor y procedimiento de ensayo utilizado.

Arbab et al [68], compararon y estudiaron las propiedades del combustible, el rendimiento del motor y las características de emisión de diferentes vegetales de uso general (jatropha, palma, coco, semilla de algodón, girasol, soja y canola / colza) biodiesel derivado de los resultados experimentales en diferentes condiciones realizadas en todo el mundo. Consiguiendo que, el biodiesel individual no puede mejorar tanto el rendimiento del motor y la emisión a la vez. Pero mezcla de dos o más biodiesel puede ser capaz de lograr este objetivo, una mezcla de jatrofa y coco biodiesel puede ser una buena opción. De Vries, Van De Ven y Van Ittersum [69], evaluaron y compararon la sostenibilidad de la producción ecológica de los sistemas de producción de primera y segunda generación de biocombustibles en el estado de Brandeburgo, Alemania. Basados en el modelo de ocho indicadores de sostenibilidad, encontrando que los sistemas de producción de biocombustibles de segunda generación basados en Miscanthus y langostas negras realizan sustancialmente mejor que los sistemas de primera generación basados en la colza y la remolacha azucarera, contribuyendo mucho más a la reducción de emisiones de gas de efecto invernadero (GEI), teniendo más altos rendimientos netos de energía y una mejor eficiencia de uso de recursos

El reto importante en la conversión de biomasa en combustibles líquidos es la extracción eficaz de los azúcares en la biomasa. Para hacer frente a este desafío, un enfoque común es fraccionar la biomasa en sus componentes mediante tratamiento previo, incluyendo ácido diluido en agua caliente, líquido iónico, peróxido de hidrógeno alcalino y la expansión de fibra de amoníaco [70].

Estas tecnologías utilizan diferentes generaciones, la primera generación de los biocombustibles ha alcanzado niveles económicos en lo comercial , este es extraído principalmente de cultivos alimentarios y del petróleo, es decir, del aceite de palma, caña de azúcar, remolacha, trigo, cebada, maíz, etc, así como las grasas animales utilizando la tecnología convencional como el gas natural y el carbón [71]. La industria de los biocombustibles ha planteado en la última década preocupaciones importantes sobre el aumento de en la producción. En particular, se cuestionaron los de primera generación principalmente los de cultivos alimentarios [72], e iniciaron a surgir los de segunda generación ya que estos se caracterizan por realizar mejoras a la utilización de materias primas y de las técnicas de cultivos, esta tecnología tiene un potencial muy importante ya que proporciona beneficios como la utilización de desechos residuales y usando la tierras abandonadas ayudando al desarrollo rural [73]. En los combustibles de tercera generación son a partir de materias primas no convencionales como los microorganismo (levaduras, hongos y microalgas) sintetizando grandes cantidades de lípidos. Esta generación es muy conocida por la utilización activa de microalgas ya que, ha sido redescubiertas como

candidatas prometedoras para aplicaciones bioquímicas y sistemas de producción eficiente de la energía [13].

Las tecnologías de energías renovables (RETS) actualmente cumplen un papel muy importante en la cotidianidad, por varias razones, la más importante es que son fuentes de energías alternativas limpias que ayudan a reducir las emisiones de gases. El estudio de un modelo de difusión que incorpora el efecto de interrelaciones competitivas entre las fuentes renovables para pronosticar el patrón de crecimiento de cinco tecnologías de energía renovable: solar fotovoltaica, la energía eólica, y de pilas de combustible en el sector de energía eléctrica y energía térmica y geotérmica solar en el sector de la calefacción [74].

En las tecnologías de los combustibles fósiles como (tecnología desulfuración, hidrodesulfuración, desnitrogenación, entre otras), las más utilizadas son tecnología desulfuración y de hidrodesulfuración, la desulfuración(SO_2) tiene más beneficios ya que a baja temperatura y presión de operación del producto con alta selectividad y, por tanto, menor consumo de energía, esta tecnología ayuda a la reducción de compuestos de azufre en los combustibles fósiles beneficiando el petróleo crudo, en la tecnología de hidrodesulfuración, se utiliza un proceso en el que el petróleo crudo se calienta a altas presiones y temperaturas en la presencia de hidrógeno [75], lo que causa el aumento de los costos de capital y de operación de este proceso [76]. La desnitrogenación, utilizando la tecnología de carbono activado que tiene como función eliminar compuestos que contienen nitrógeno perjudicial (NO_x) de combustibles fósiles. Ya que, estos se liberan al medio ambiente causando contaminación [77]. En la actualidad los combustibles están utilizando una técnica de hidrodesnitrogenacion, aunque esta técnica tiene limitaciones ya que, el proceso requiere de grandes cantidades de nitrógeno y se lleva a cabo a alta temperatura y presión y, por lo tanto, no es rentable [78, 79].

Tecnología de desulfuración electroquímica, puede controlar los productos mediante el ajuste del potencial aplicado. Aunque esta tecnología todavía se encuentra en desarrollo, y se está en la necesidad de iniciar más investigaciones para impulsar esta tecnología hacia la comercialización. Para facilitar la investigación y el desarrollo, se están revisando los avances más recientes de esta tecnología, de desarrollo para la desulfuración electroquímica de los combustibles fósiles [80]. Otra tecnología alternativa para la reducción de azufre es el bioproceso que es a partir de compuestos orgánicos tales como dibenzotiofeno presentes en productos de petróleo [81].

La industria petroquímica se enfoca en la materia prima de origen fósil (principalmente nafta y gas natural) y una utilización de todos los combustibles fósiles para generar la energía en el proceso. Ya que, la producción total del sector de la energía es probablemente mayor. En la última década se ha estudiado el reemplazo de la materia prima para la industria petroquímica, evidentemente, deben utilizar los recursos no fósiles, lo que podría aliviar el problema del petróleo, los precios inestables y reducir el impacto climático [82]. Actualmente se considera que las microalgas poseen gran potencial para reemplazar parcialmente a los fósiles, esto ha promovido el estudio de ellas en la síntesis, análisis y

desarrollo experimental de procesos, dada la necesidad de implementar alternativas renovables económicamente viables, con el objeto de disminuir el consumo de petróleo [83].

CONCLUSIÓN

Las investigaciones de síntesis y optimización de procesos de producción de combustibles fósiles y renovables realizadas, en general brinda una visión favorable en los procesos productivos desde el punto de vista técnico y han contribuido al desarrollo de procesos cada vez más sostenibles, logrando una disminución de impactos ambientales, beneficios sociales, económicos y ahorro de requerimientos energéticos a través del desarrollo de tecnologías más limpias, el aprovechamiento de efluentes residuales, integración másica, integración energética, integración de propiedades termodinámicas y la selección de rutas de procesamiento promisorias basadas en optimización de superestructuras.

Con las diferentes investigaciones realizadas en los últimos 5 años, se identificó que, para la producción de combustibles tanto fósiles como renovables, la investigación y el desarrollo industrial se ha enfocado en la integración energética. Para el futuro, la tendencia en cuanto a la producción de combustibles renovables es a que la síntesis de procesos se enfoque hacia el desarrollo de biorrefinerías integradas y en cuanto a fósiles, hacia la refinación de crudos pesados, además de optimizar los requerimientos energéticos para la extracción del crudo y la disminución del flujo másico de agua requerido en técnicas emergentes de extracción como el fracturamiento hidráulico.

GLOSARIO DE ABREVIATURAS

AIE	Agencia Internacional de la Energía
BHD	Biodiesel hidrogenado
EDAR	Estaciones depuradoras de aguas residuales
GEI	Gas de efecto invernadero
GTL	Red de gas natural a líquidos
HTL	Licuefacción hidrotérmica
ICE	Emisiones de un motor de combustión interno
MILP	Programación lineal entera mixta
ORC	Orgánico ciclo de Rankine
RDF	Refuse derived fuels (por sus siglas en inglés)

RETS	Tecnologías de energías renovables
SRC	Ciclo Rankine
WEC	World Energy Council (por sus siglas en inglés)
WEO	World Energy Outlook (por sus siglas en inglés)
WER	World Resources Energy (por sus siglas en inglés)

REFERENCIAS

[1] ANONIMO, «Recursos energéticos globales,» 2013. [En línea]. Available: http://www.worldenergy.org/wp-content/uploads/2014/04/Traduccion-Estudio-Recursos-Energeticos1.pdf. [Último acceso: 08 Mayo 2015].

[2] ANONIMO, «power and productivity for a better wordl,» 2005. [En línea]. Available: http://www.abb.com/cawp/essup501/b03f56ac7a6b74e9c12579e2005159c4.aspx. [Último acceso: 07 Mayo 2015].

[3] S. Poonam y N. Anoop , «Production of liquid biofuels from renewable resources,» *Avances en Energía y Ciencia de la Combustión,* vol. 37, nº 1, 2011.

[4] S. Jeonghun , Si-Deok Ohb, y J. S. Seung, «Evaluation of potential fossil fuel conservation by the renewable heat obligation in Korea,» *Renewable Energy,* vol. 79, p. Pages 140–149, 2014.

[5] Ministerios España, «Resumen del Plan de Energías Renovables,» 2011. [En línea]. Available: http://www.minetur.gob.es/energia/es-ES/Novedades/Documents/Resumen_PER_2011-2020.pdf. [Último acceso: 07 Mayo 2015].

[6] C. Changhee , S. Young Choi, . Z. Wei Luo y . L. Sang Yup, «Recent advances in microbial production of fuels and chemicals using tools and strategies of systems metabolic engineering,» *Biotechnology Advances,* 2014.

[7] A. Behr, J. Eilting, K. Irawadi, J. Leschinski y F. Lindner, «Improved utilisation of renewable resources: new important derivatives of glycerol,» *Green Chemistry,* vol. 10, p. pp. 13–30, 2008.

[8] G. Knothe, «Biodiesel and renewable diesel: A comparison,» *Progress in Energy and Combustion Science,* vol. 36, nº 3, p. Pages 364–373, 2010.

[9] S. Atthapon, K. Faungnawakij, ,. V. Itthibenchapong, ,. N. Viriya-empikul, T. Charinpanitkul y S. ssabumrungrat, «Production of bio-hydrogenated diesel by catalytic hydrotreating of palm oil over NiMoS2/γ-Al2O3 catalyst,» *Bioresource Technology,* vol. 158, p. Pages 81–90, 2014.

[10] Victorio, L. González, N. R. Lennys, P. Garcés, F. García, C. Parra, V. Preciado, L. Seong Hye, E. Franco, A. M. Arroyo y O. Dávalos, «Potencial de Recursos Energéticos,» 2013. [En línea]. Available: http://www.olade.org/sites/default/files/publicaciones/Potencial-Recursos-Energeticos-Minerales-AS.pdf. [Último acceso: 05 Mayo 2015].

[11] JJ Victoria Villeda, M Dahmen, M Hechinger, A Voll y W Marquardt, «Towards model-based design of biofuel value chains<!–<RunningTitle>Towards model-based design of biofuel value chains</RunningTitle>–>,» *Current Opinion in Chemical Engineering,* vol. 1, nº 4, p. Pages 465–471, 2012.

[12] F. Boons y W. Spekkink, «Levels of institutional capacity and actor expectations about industrial symbiosis,» *J. Ind. Ecol,* vol. 16, p. pp. 61–69, 2012.

[13] Á. D. Gonzalez Delgado , *Development of a topology of biorefienry for obtaining biofuels and bioproducts from microalgae biomass,* Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander escuela de ingenieria quimica Bucaramanga, 2013.

[14] D. f. Rudd, G.J. Powers y J.J. Siirola, Process synthesis, 1973.

[15] C. Bingzhen, . R. Gani y Y. Zhihong, «Applications of process synthesis: Moving from conventional chemical processes towards biorefinery processes.,» *Computers and Chemical Engineering,* vol. 49, pp. p. 217-229., 2013.

[16] S. Moran , An Applied Guide to Process and Plant Design pagina, Cari Owen, 2015.

[17] Anonimo, «Analisis de ciclo de vida,» [En línea]. Available: http://www.oei.es/salactsi/dossier_cientifico.pdf. [Último acceso: 29 Mayo 2015].

[18] M. Morandin, A. Toffolo, A. Lazzaretto, F. M. A. Ensinas y S. Nebra, «Synthesis and parameter optimization of a combined sugar and ethanol production process integrated with a CHP system,» *Energy,* vol. 36, p. pp. 3675–3690, 2015.

[19] E. Ahmetovi, M. Martin y I. Grossmann, «Optimization of energy and water consumption in corn-based ethanol plants,» *Industrial & Engineering Chemistry Research ,* vol. 49, p. pp. 7972–7982, 2010.

[20] F. You, L. Tao, D. Graziano y S. Snyder, «Optimal design of sustainable cellulosic biofuel supply chains: multiobjective optimization coupled with life cycle assessment and input–output analysis,» *AIChE Journal,* vol. 58, p. pp. 1157–1180, 2012.

[21] M. M. Carpio, «funseam,» Marzo 2015. [En línea]. Available: http://www.funseam.com/phocadownload/Informes/Informe_Funseam_Marzo2015-Principales_conclusiones_del%20World_Energy_Outlook_2014.pdf. [Último acceso: 08

Mayo 2015].

[22] S. Shahriar y E. Topal, «When will fossil fuel reserves be diminished?,» *Energy Policy,* vol. 37, nº 1, p. Pages 181–189, 2009.

[23] A. Valero y A. Valero, «What are the clean reserves of fossil fuels?,» *Resources, Conservation and Recycling,* vol. 68, p. Pages 126–131, 2012.

[24] J. Reboredo y M. Ugando, «Downside risks in EU carbon and fossil fuel markets,» *Mathematics and Computers in Simulation,* vol. 111, p. Pages 17–35, 2015.

[25] L. Yun Ju, L. Sang Deuk, H. Suk In y M. Dong Ju, «Conceptual design and simulation study for the production of hydrogen in coal gasification system,» *International Journal of Hydrogen Energy,* vol. 35, p. Pages 12970–12975, 2010.

[26] S. Seung Jin, O. Si-Deok, Y. Yoo y S. Jeonghun, «Evaluation of potential fossil fuel conservation by the renewable heat obligation in Korea,» *Renewable Energy,* vol. 79, p. Pages 140–149, 2015.

[27] J. Noailly y R. Smeetsb, «Directing technical change from fossil-fuel to renewable energy innovation: An application using firm-level patent data,» *Journal of Environmental Economics and Management,* 2015.

[28] R.J. Pearson y J.W.G. Turner, «Renewable Fuels: An Automotive Perspective,» *Reference Module in Earth Systems and Environmental Sciences,* vol. 5, p. Pages 305–342, 2012.

[29] W. Hiromi Ariyaratne, M. Morten C y T. Lars-André, «Determination of biomass fraction for partly renewable solid fuels,» *Energy,* vol. 70, nº 1, p. Pages 465–472, 2014.

[30] K. T. Leea, S. Lim, Y. L. Pang, Hwai Chyuan Ong y Wen Tong Chong, «Integration of reactive extraction with supercritical fluids for process intensification of biodiesel production: Prospects and recent advances,» *Progress in Energy and Combustion Science,* vol. 45, p. Pages 54–78, 2014.

[31] P.S. Nigam y A. Singh, «Production of liquid biofuels from renewable resources,» *Progress in Energy and Combustion Science,* vol. 37, p. pp. 52–68, 2011.

[32] K. Ramachandran, T. Suganya, N. Nagendra Gandhi y S. Renganathan, «Recent developments for biodiesel production by ultrasonic assist transesterification using different heterogeneous catalyst: a review,» *Renewable and Sustainable Energy Reviews,* vol. 22, p. pp. 410–418, 2013.

[33] S. Cremaschi, «A perspective on process synthesis: Challenges and prospects,» *Aided Chemical Engineering,* vol. 34, p. pp. 35–44, 2014.

[34] M. Flores-Salazar, R. Vázquez-Román, I.E. Grossmann y G. Iglesias-Silva, «A multi period planning model for gas production system,» *Journal of Petroleum Science and Engineering ,*

vol. 77, p. pp. 226–235, 2011.

[35] X. Zhao, D. Luo y L. Xia, «Modeling optimal production rate with contract effects for international oil development projects,» *Energy,* vol. 45, p. pp. 662–668, 2012.

[36] J. Klemeš, «Handbook of Process Integration (PI): Minimisation of energy and water use, waste and emissions,» *Energy ,* vol. 61, 2013.

[37] H.S. Bamufleh, J.M. Ponce-Ortega y M.M. El-Halwagi, «Multi-objective optimization of process cogeneration systems with economic, environmental, and social tradeoffs,» *Clean Technologies and Environmental Policy,* vol. 15, p. pp. 185–197, 2013.

[38] Elysia J. Sheu y Alexander Mitsos, «Optimization of a hybrid solar-fossil fuel plant: Solar steam reforming of methane in a combined cycle,» *Energy,* vol. 51, p. Pages 193–202, 2013.

[39] Kody M. Powell, John D. Hedengren y Thomas F. Edgar, «Dynamic optimization of a hybrid solar thermal and fossil fuel system,» *Solar Energy,* vol. 108, p. Pages 210–218, 2014.

[40] S. Soemardan, A. Widodo Purwanto y P. Widodo Wahyu, «Optimization of the gas production rate by marginal cost analysis: Influence of the sales gas pressure, gas price and duration of gas sales contract,» *Journal of Natural Gas Science and Engineering,* vol. 18, p. Pages 396–404, 2014.

[41] S. Kamrava, K.J. Gabriel, M.M. El-Halwagi y F.T. Eljack, «Managing abnormal operation through process integration and cogeneration systems,» *Clean Technologies and Environmental Policy,* vol. 17, p. p.119–128, 2015.

[42] C. G. Gutiérrez-Arriaga, A. Faissal, B. Hisham S, M. Serna González, M. El-Halwagi y J. M. Ponce Ortega, «Industrial waste heat recovery and cogeneration involving organic rankine cycles,» *Clean Technologies and Environmental Policy,* vol. 17, nº 3, p. pp. 767–779, 2015.

[43] Josephine A. Elia, Jie Li y Christodoulos A. Floudas, «Strategic planning optimization for natural gas to liquid transportation fuel (GTL) systems,» *Computers & Chemical Engineering,* vol. 72, p. Pages 109–125, 2015.

[44] M. Alvarado-Morales, J. Terra, K. Gernaey, J.M. Woodley y R. Gani, «Biorefining: Computer aided tools for sustainable design and analysis of bioethanol production,» *Chemical Engineering Research and Design,* vol. 87, p. Pages 1171–1183, 2009.

[45] Raymond R. Tan, Jo-Anne B. Ballacillo, Kathleen B. Aviso y Alvin B. Culaba, «A fuzzy multiple-objective approach to the optimization of bioenergy system footprints,» *Chemical Engineering Research and Design,* vol. 87, p. Pages 1162–1170, 2009.

[46] G. Pokoo-Aikins, A. Nadim, M. M. El-Halwagi y V. Mahalec, «Design and analysis of biodiesel production from algae grown,» *Clean Technol Environ Policy,* vol. 12, p. 239–254, 2009.

[47] D. K. S. Ng, «Automated targeting for the synthesis of an integrated biorefinery,» *Chemical*

Engineering Journal, vol. 162, p. Pages 67–74, 2010 .

[48] M. Martín y I. Grossmann, «Superstructure optimization of Lignocellulosic Bioethanol plants,» *Computer Aided Chemical Engineering,* vol. 28, p. Pages 943–948, 2010.

[49] A. Kokossis, A. Yang, M. Tsakalova y L. Ta-Chen, «A systems platform for the optimal synthesis of biomass based manufacturing systems,» *Computer Aided Chemical Engineering,* vol. 28, p. Pages 1105–1110, 2010.

[50] B. Bao, . D. K. Ng, D. H. Tay, . A. Jiménez-Gutiérrez y M. M. El-Halwagi, «A shortcut method for the preliminary synthesis of process-technology pathways: An optimization approach and application for the conceptual design of integrated biorefineries,» *Computers & Chemical Engineering,* vol. 35, p. Pages 1374–1383, 2011.

[51] A. Ubando, A. Culaba, K. Aviso, D. Ng y R. Tan, «uzzy mixed-integer linear programming model for optimizing a multi-functional bioenergy system with biochar production for negative carbon emissions,» *Clean Technologies and Environmental Policy,* vol. 16, p. pp 1537–1549, 2014.

[52] Čuček L, Martín M, Grossmann IE y Kravanja Z, «Multi-period synthesis of optimally integrated biomass and bioenergy supply network.,» *Chemical Engineering Transactions,* vol. 66, p. pp 57–70., 2014.

[53] A. Y. Pinzón, Á. D. González-Delgado y V. Kafarov, «Optimization of Microalgae Composition for Development of a Topology of Biorefinery based on Profitability Analysis,» *Chemical Engineering Transactions,* vol. 37, p. 457–462, 2014.

[54] V. Kafarov, Á. D. González Delgado y M. El-Halwagi, «Development of a topology of microalgae-based biorefinery: process synthesis and optimization using a combined forward–backward screening and superstructure approach,» *Clean Technologies and Environmental Policy,* 2015.

[55] M. Halwagi y P. Stuart, integrado biorrefinerías: diseño, análisis y optimización, Nueva York: Taylor and Francis-CRC Press, 2012.

[56] M. El-Halwagi y V. Pham, «Process synthesis and optimization of biorefinery configurations,» *AIChE Journal,* vol. 58, nº 4, p. pages 1212–1221, 2012.

[57] A. Pinzón Frias, Á. D. González Delgado y V. Kafarova, «Microalgae Biorefinery Trought Optimization of Strain Composition and Biomass Consumption,» *Chemical Engineering Transactions,* vol. 43, pp. pp 589-594, 2015.

[58] K. Paredes Morelos, A. Boneu Mass, F. Gaviria Vergara y Á. D. Gonzalez Delgado, «Development of a Hybrid Methodology for Synthesis of Biofuels Production Processes Based On Optimization of Superstructures,» *Chemical Engineering Transactions,* vol. 43, pp. pp 349-354., 2015.

[59] R. Olaganathan, F. Koh Qi Shen, S. Lim Jun, H. Kwa Liang, G. Teo Cher Kiat, A. Tan Kok y A. Seetho, «Potential and Technological Advancement of Biofuels,» *International Journal of Advanced Scientific and Technical Research,* vol. 4, nº 4, pp. 12-29, 2014.

[60] S. Hernández-Moreno, «Current Technologies Applied to Urban Sustainable Development,» *Theoretical and Empirical Researches in Urban Management,* vol. 4, nº 13, pp. 125-140, 2009.

[61] W. W. S. Ho, H. K. Ng, S. Gan y S. H. Tan, «Evaluation of palm oil mill fly ash supported calcium oxide as a heterogeneous base catalyst in biodiesel synthesis from crude palm oil,» *Energy Conversion and Management,* vol. 88, p. Pages 1167–1178, 2014.

[62] R. Zakaria y A.P. Harvey, «Direct production of biodiesel from rapeseed by reactive extraction/in situ transesterification,» *Fuel Processing Technology,* vol. 102, p. pp. 53–60, 2012.

[63] N. Nasir, W. Daud, S. Kamarudin y Z. Yaakob, «Process system engineering in biodiesel production: A review.,» *Renewable and Sustainable Energy Reviews.,* vol. 22, pp. p631-639. 9p, 2013.

[64] A. Demirbas, «Progress and recent trends in biodiesel fuels,» *Energy Conversion and Management,* vol. 50, p. pp. 14–34, 2009.

[65] A. Murugesan, C. Umarani, R. Subramanian y N. Nedunchezhian, «Bio-diesel as an alternative fuel for diesel engines—a review,» *Renewable and Sustainable Energy Reviews,* vol. 13, p. pp. 653–662, 2009.

[66] S.N. Naik, V.V. Goud, P.K. Rout y A.K. Dalai, «Production of first and second generation biofuels: a comprehensive review,» *Renewable and Sustainable Energy Reviews,* vol. 14, p. pp. 578–597, 2010.

[67] P. McCarthy, MG Rasul y S. Moazzem, «Analysis and comparison of performance and emissions of an internal combustion engine fuelled with petroleum diesel and different bio-diesels,» *Fuel,* vol. 90, p. pp. 2147–2157, 2011.

[68] M.I. Arbab, H.H. Masjuki, M. Varman, M.A. Kalam, S.Imtenan y H.Sajjad, «Fuel properties, engine performance and emission characteristic of common biodiesels as a renewable and sustainable source of fuel,» *Renewable and Sustainable Energy Reviews,* vol. 22, p. Pages 133–147, 2013.

[69] S.C. De Vries, G.W.J. Van De Ven y M.K. Van Ittersum, «First or second generation biofuel crops in Brandenburg, Germany? A model-based comparison of their production-ecological sustainability,» *European Journal of Agronomy,* vol. 52, p. pp. 166–179, 2014.

[70] J. Han1, S. M. Sen, J. S. Luterbacher, D. M. Alonso, J. A. Dumesic y Christos T. Maravelias, «Process systems engineering studies for the synthesis of catalytic biomass-to-fuels

strategies,» *Computers and Chemical Engineering,* 2015.

[71] Nigam, P.S y Singh, «roduction of liquid biofuels from renewable resources.,» *Progress in Energy and Combustion,* vol. 37, p. Pages 52–68, 2011.

[72] A. Eisentraut, «Sustainable Production Of Second-Generation Biofuels: Potential and Perspectives in Major Economies and Developing Countries,» *International Energy Agency,* p. Pages 221, 2010.

[73] A. Singh, N. Poonam Singh y J. D. Murphy, «Renewable fuels from algae: An answer to debatable land based fuels,» *Bioresource Technology,* vol. 102, nº 1, p. Pages 10–16, 2011.

[74] H. Sung Yoon y L. Chul Yong, «Diffusion of renewable energy technologies in South Korea on incorporating their competitive interrelationships,» *Energy Policy,* vol. 69, p. Pages 248–257, 2014.

[75] Jiujun, V. Lama, G. Lia, C. Song, J. Chen, C. Fairbridgeb, R. Hui y Zhang, «A review of electrochemical desulfurization technologies for fossil fuels,» *Fuel Processing Technology,* vol. 98, p. Pages 30–38, 2012.

[76] S. Bhatia y . D. K. Sharma, «Biodesulfurization of dibenzothiophene, its alkylated derivatives and crude oil by a newly isolated strain Pantoea agglomerans D23W3,» *Biochemical Engineering Journal,* vol. 50, nº 3, p. Pages 104–109, 2010.

[77] I. Ahmed y J. Sung Hwa, «Remarkable improvement in adsorptive denitrogenation of model fossil fuels with CuCl/activated carbon, prepared under ambient conditio,» *Chemical Engineering Journal,* vol. 279, p. Pages 327–334, 2015.

[78] G. Laredo, ,. P. Vega Merino, F. Trejo Zárraga y . J. Castillo, «Denitrogenation of middle distillates using adsorbent materials towards ULSD production: a review,» *Fuel Processing Technology,* vol. 106, p. pp. 21–32, 2013.

[79] M. Almarri, X. Ma y C. Song, «Selective adsorption for removal of nitrogen compounds from liquid hydrocarbon streams over carbon- and alumina-based adsorbents,» *Industrial & Engineering Chemistry Research,* vol. 48, p. pp. 951–960, 2009.

[80] W. X. S. Z. Z. Z. W. Zhao, W. Zhao, W. Xu, S. Zhong y Z. Zong, «Desulfurization of coal by an electrochemical-reduction flotation technique,» *Journal of China University of Mining and Technology,* vol. 18, p. pp. 571–574, 2008.

[81] N. K. Bordoloia, S. K. Raia, Mihir K. Chaudhuria y Ashis K. Mukherjee, «Deep-desulfurization of dibenzothiophene and its derivatives present in diesel oil by a newly isolated bacterium Achromobacter sp. to reduce the environmental pollution from fossil fuel combustion,» *Fuel Processing Technology,* vol. 119, p. Pages 236–244, 2014.

[82] B. Brehmer, R. M. Boom y . J. Sanders, «Maximum fossil fuel feedstock replacement potential of petrochemicals via biorefineries,» *Chemical Engineering Research and Design,*

vol. 87, nº 9, p. Pages 1103–1119, 2009.

[83] O. Levitan, J. Dinamarca, G. Hochman y . P. Falkowski, «Diatoms: a fossil fuel of the future,» *Trends in biotechnology,* vol. 32, nº 3, p. Pages 117–124, 2014.