

**ANÁLISIS TERMOECONÓMICO DE UN PROCESO DE PRODUCCIÓN DE
BIODIESEL QUE OPERA DE MANERA CONVENCIONAL Y POR
DESTILACIÓN REACTIVA**

JUAN SEBASTIÁN FERNÁNDEZ RAMÍREZ

**FUNDACIÓN UNIVERSIDAD DE AMÉRICA
FACULTAD DE INGENIERÍAS
PROGRAMA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BOGOTÁ D.C.
2018**

**ANÁLISIS TERMOECONÓMICO DE UN PROCESO DE PRODUCCIÓN DE
BIODIESEL QUE OPERA DE MANERA CONVENCIONAL Y POR
DESTILACIÓN REACTIVA**

JUAN SEBASTIÁN FERNÁNDEZ RAMÍREZ

**Proyecto de investigación para optar por el título de:
INGENIERO QUÍMICO**

**Director
Jaime Eduardo Arturo Calvache
MsC. Ingeniero Químico**

**FUNDACIÓN UNIVERSIDAD DE AMÉRICA
FACULTAD DE INGENIERÍAS
PROGRAMA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BOGOTÁ D.C.
2018**

Nota de aceptación

Firma del Presidente del Jurado

Firma del Jurado

Firma del Jurado

Bogotá D.C. Febrero de 2018

DIRECTIVAS DE LA UNIVERSIDAD

Presidente de la Universidad y Rector del Claustro

Dr. JAIME POSADA DÍAZ

Vicerrector de Desarrollo y Recursos Humanos

Dr. LUIS JAIME POSADA GARCÍA-PEÑA

Vicerrectora Académica y de Posgrados

Dra. ANA JOSEFA HERRERA VARGAS

Secretario General

Dr. JUAN CARLOS POSADA GARCÍA-PEÑA

Decano Facultad de Ingeniería

Ing. JULIO CÉSAR FUENTES ARISMENDI

Director de Investigación

Ing. ARMANDO FERNÁNDEZ CÁRDENAS

Director Programa de Ingeniería

Ing. LEONARDO DE JESÚS HERRERA GUTIÉRREZ

Las directivas de la Fundación Universidad de América, los jurados calificadores y el cuerpo docente no son responsables por los criterios e ideas expuestas en el presente documento. Estos corresponden únicamente al autor.

DEDICATORIA

A mi madre y a mi padre, quienes con su voluntad y abnegación me ofrecieron un camino, un valor y un estado en el cual ellos pudieran sentir la más infinita tranquilidad y felicidad una vez cumplido este reto que, especialmente es de los tres.

Para aquel amigo que estuvo conmigo y que ahora nos separa miles de kilómetros, y que, a pesar de tal distancia, sigo sintiendo su energía vibrante a mí alrededor. Para aquellos que están conmigo y me han dado momentos de alegría y aprendizaje, y que con el valor de su amistad me han enseñado que primero va lo esencial antes del yo. Y por último, a esa criatura imperfecta y racional que no permitió perderse en la cristalina y perfecta luz, y que continuó acechando el indómito mundo de la sensibilidad.

AGRADECIMIENTOS

Agradezco, sinceramente, al ingeniero Jaime Eduardo Arturo Calvache por la asesoría prestada, los conocimientos compartidos, su interés en el proyecto, y por la gran motivación que me ha dado para seguir adelante con mi carrera profesional.

Agradezco al semillero de investigación en procesos de separación no convencionales (GPS) por el apoyo y las observaciones realizadas a este proyecto de investigación.

CONTENIDO

	pág.
INTRODUCCIÓN	18
OBJETIVOS	21
1. PRODUCCIÓN DE BODIESEL	22
1.1 DEFINICIÓN, ESPECIFICACIONES Y MATERIAS PRIMAS	22
1.2 MÉTODOS CATALÍTICOS PARA LA PRODUCCIÓN DE BODIESEL	23
1.2.1 Catálisis ácida homogénea	23
1.2.2 Catálisis básica homogénea	24
1.2.3 Catálisis heterogénea	25
1.2.4 Catálisis heterogénea ácida	26
1.2.5 Catálisis heterogénea básica	26
1.2.6 Enzimas Catalíticas	26
1.3 MÉTODOS NO CATALÍTICOS PARA LA PRODUCCIÓN DE BODIESEL	28
1.3.1 Transesterificación con alcohol supercrítico	28
1.4 FACTORES QUE AFECTAN LA PRODUCCIÓN DE BODIESEL.	28
1.4.1 Efecto de la relación molar y el tipo de alcohol	28
1.4.2 Efecto de los ácidos grasos libres (AGL's) y del agua	29
1.4.3 Efecto de la temperatura en la reacción	30
1.4.4 Efecto del catalizador y el tipo	30
1.5 SELECCIÓN DEL MÉTODO DE PRODUCCIÓN	31
1.5.1 Criterios de selección	31
1.5.2 Análisis de matriz Pugh	31
1.6 ESQUEMA TECNOLÓGICO PARA LA PRODUCCIÓN DE BODIESEL	32
2. ANÁLISIS TERMODINÁMICO DEL SISTEMA	35
2.1 CARACTERIZACIÓN DE LOS MODELOS TERMODINÁMICOS	35
2.2 COMPARACIÓN Y SELECCIÓN DEL MODELO TERMODINÁMICO	36
2.2.1 Equilibrio líquido – vapor (ELV)	36
2.2.2 Equilibrio líquido – líquido (ELL)	40
3. MODELAMIENTO Y SIMULACIÓN	47
3.1. DISEÑO DEL REACTOR	47
3.1.1 Cinética de reacción	47
3.1.2 Volumen del reactor PFR	48
3.1.3 Longitud y diámetro del reactor PFR	49
3.2. DISEÑO BÁSICO DE UNA COLUMNA DE DESTILACIÓN REACTIVA	49
3.2.1 Término del elemento	50
3.2.2 Metodología de solución de una columna de destilación reactiva controlada por la cinética	50
3.3. SIMULACIÓN	52
3.3.1 Componentes	52

3.3.2 Simulación del proceso convencional de producción de biodiesel	52
3.3.2.1 Pretratamiento de ácidos grasos	53
3.3.2.2 Reacción	53
3.3.2.3 Separación y purificación del biodiesel	53
3.3.2.4 Recuperación y purificación de la glicerina	54
3.3.2.5 Especificaciones del biodiesel obtenido por el proceso convencional	54
3.3.3 Simulación del proceso de producción de biodiesel por destilación reactiva	57
3.3.3.1 Especificaciones del biodiesel obtenido por el proceso de destilación reactiva	57
4. ESTUDIO EXERGÉTICO	59
4.1. EXERGÍA	59
4.1.1 La exergía en la ingeniería química	59
4.2. EXERGÍA FÍSICA	61
4.3. EXERGÍA QUÍMICA	61
4.4. EXERGÍA DE FLUJO	63
4.5. DESTRUCCIÓN DE EXERGÍA	63
4.6. EFICIENCIA EXERGÉTICA LOCAL	64
4.7. DISTRIBUCIÓN DE CARGAS DE EXERGÍA	65
5. ANÁLISIS TERMOECONÓMICO	68
5.1. OBJETO DE LA TERMOECONOMÍA	68
5.2. COSTE EXERGÉTICO	69
5.2.1 Representación R/P/I	69
5.2.2 Determinación del coste exergético	69
5.3. ANÁLISIS TERMOECONÓMICO APLICADO A LA PRODUCCIÓN DE BODIESEL CONVENCIONAL	70
5.4. ANÁLISIS TERMOECONÓMICO APLICADO A LA PRODUCCIÓN DE BODIESEL POR DESTILACIÓN REACTIVA	73
5.5. COMPARACIÓN TERMOECONÓMICA	75
6. CONCLUSIONES	76
7. RECOMENDACIONES	78
BIBLIOGRAFÍA	79
ANEXOS	82

LISTA DE TABLAS

	pág.
Tabla 1. Resumen de algunos estudios usando la catálisis básica.	25
Tabla 2. Resumen de algunos estudios usando catálisis enzimática.	27
Tabla 3. Comparación de los alcoholes usados en la catálisis ácida y aceite de soya.	29
Tabla 4. Tipo de catalizadores en el estudio de la transesterificación de aceite de palma.	31
Tabla 5. Comparación termoeconómica	75

LISTA DE CUADROS

	pág.
Cuadro 1. Composición del aceite crudo de palma	23
Cuadro 2. Condiciones típicas para la producción de biodiesel usando catalizador básico homogéneo.	25
Cuadro 3. Comparación entre la catálisis básica y lipasas para la producción de biodiesel.	27
Cuadro 4. Matriz de selección de Pugh para la selección del método de producción de biodiesel.	32
Cuadro 5. Desviación promedio de los sistemas evaluados para el equilibrio ELV	40
Cuadro 6. Desviación promedio de los sistemas evaluados para el equilibrio ELL	45
Cuadro 7. Desviación promedio de los equilibrios analizados.	45
Cuadro 8. Parámetros para la constante de velocidad.	48
Cuadro 9. Especificaciones del biodiesel obtenido	55
Cuadro 10. Costos termoeconómicos de las corrientes principales del proceso convencional	72
Cuadro 11. Costos termoeconómicos de las corrientes principales del proceso por destilación reactiva.	74

LISTA DE FIGURAS

	pág.
Figura 1. Reacción de transesterificación	24
Figura 2. Diagrama de bloques para el esquema tecnológico de la producción de biodiesel convencional	34
Figura 3. Diagrama de bloques para el esquema tecnológico de la producción de biodiesel convencional	34
Figura 4. Árbol de decisión para la selección del modelo termodinámico	36
Figura 5. Proceso de producción de biodiesel convencional	56
Figura 6. Proceso de producción de biodiesel convencional	58
Figura 7. Número de publicaciones de exergía a través de los años	60
Figura 8. Distribución de publicaciones de exergía para el 2013.	60

LISTA DE GRÁFICAS

	pág.
Gráfica 1. Diagramas ELV comparativos entre el equilibrio metanol – glicerol experimental y los resultados de los métodos termodinámicos de Aspen HYSYS® a 1atm.	37
Gráfica 2. Diagramas ELV comparativos entre el equilibrio metanol – metil oleato experimental y los resultados de los métodos termodinámicos de Aspen HYSYS® a 1atm.	37
Gráfica 3. Diagramas ELV comparativos entre el equilibrio glicerol – agua experimental y los resultados de los métodos termodinámicos de Aspen HYSYS® a 1atm.	38
Gráfica 4. Diagramas ELV comparativos entre el equilibrio metanol – agua experimental y los resultados de los métodos termodinámicos de Aspen HYSYS® a 1atm.	38
Gráfica 5. Diagramas ternarios ELL comparativos entre el equilibrio metil oleato - metanol – glicerol experimental y los resultados de los métodos termodinámicos de Aspen HYSYS® a 333K y a 1atm.	41
Gráfica 6. Diagramas ternarios ELL comparativos entre el equilibrio metil oleato – metanol – glicerol experimental y los resultados de los métodos termodinámicos de Aspen HYSYS® a 353K y a 1atm.	42
Gráfica 7. Diagramas ternarios ELL comparativos entre el equilibrio metil oleato - metanol – agua experimental y los resultados de los métodos termodinámicos de Aspen HYSYS® a 308,2K y a 1atm.	43
Gráfica 8. Diagramas ternarios ELL comparativos entre el equilibrio metil oleato - metanol – agua experimental y los resultados de los métodos termodinámicos de Aspen HYSYS® a 318,2K y a 1atm	44

LISTA DE ECUACIONES

	pág.
Ecuación 1. Desviación estándar	39
Ecuación 2. Desviación estándar global	39
Ecuación 3. Cinética de reacción de transesterificación	47
Ecuación 4. Balance general	48
Ecuación 5. Balance molar para reactor PFR	48
Ecuación 6. Ecuación de diseño reactor PFR	48
Ecuación 7. Ecuación de diseño en términos de la conversión.	48
Ecuación 8. Volumen del reactor PFR	48
Ecuación 9. Expresión de Reynolds	49
Ecuación 10. Balance global por componente.	50
Ecuación 11. Relación destilado fondos	50
Ecuación 12. Balance obtenido en la zona de rectificación	51
Ecuación 13. Relación obtenida en la zona de rectificación	51
Ecuación 14. Balance en la zona de agotamiento	51
Ecuación 15. Relación zona de agotamiento	51
Ecuación 16. Balance de energía en la columna de destilación reactiva	51
Ecuación 17. Contribuciones de la exergía física.	61
Ecuación 18. Determinación de exergía física	61
Ecuación 19. Determinación de exergía química	62
Ecuación 20. Exergía química para combustibles líquidos	62
Ecuación 21. Determinación del factor β	62
Ecuación 22. Calculo del poder calorífico inferior	63
Ecuación 23. Calculo del poder calorífico superior	63
Ecuación 24. Exergía de flujo	63
Ecuación 25. Balance de exergía a un volumen de control abierto	63
Ecuación 26. Destrucción de exergía en un equipo	64
Ecuación 27. Eficiencia Exergética	64
Ecuación 28. Eficiencia Exergética de una bomba	65
Ecuación 29. Eficiencia Exergética de una bomba	65
Ecuación 30. Eficiencia global del proceso	66
Ecuación 31. Restricción de la carga primaria de exergía	66
Ecuación 32. Balance de costes exergéticos	70
Ecuación 33. Costo unitario de exergía de una corriente	70
Ecuación 34. Costo unitario de exergía de un equipo	70
Ecuación 35. Balance termoeconómico	71
Ecuación 36. Valor termoeconómico de las pérdidas de exergía	73

LISTA DE ANEXOS

	pág.
Anexo A. Condiciones termodinámicas	83
Anexo B. Análisis de exergía	85
Anexo C. Análisis termoeconómico	87

NOMENCLATURA

$\%DS$	Porcentaje de desviación estándar	
$\%DGS$	Porcentaje de desviación estándar global	
C_{tg}	Concentración de triglicéridos	mol/m ³
C_{MeOH}	Concentración de metanol	mol/m ³
F_{tgo}	Flujo molar inicial de triglicérido	mol/s
x_{tg}	Conversión de triglicérido	
\dot{E}_{fi}	Exergía física de la corriente i	kJ/s
h_i	Entalpía específica de mezcla a las condiciones del proceso	kJ/kg
h_0	Entalpía específica de mezcla en el estado de referencia	kJ/kg
s_i	Entropía específica de mezcla a las condiciones del proceso	kJ/kg-K
s_0	Entropía específica de mezcla en el estado de referencia	kJ/kg-K
\dot{E}_{xi}	Exergía química de mezclado en la corriente i	kJ/s
$e_{x,i}$	Exergía específica molar del componente puro	kJ/mol
β	Factor de la fracción orgánica de la biomasa	
LCV	Valor calorífico inferior	kJ/mol
HCV	Valor calorífico superior	kJ/mol
\dot{E}^s	Exergía de flujo	kJ/s
\dot{Q}_j	Flujo de calor del equipo j	kJ/s
T_o	Temperatura del estado de referencia	K
T_j	Temperatura del equipo j	K
e_i^s	Exergía específica de flujo de la corriente i	kJ/kg
\dot{E}_{dj}	Exergía destruida del equipo j	kJ/s
η_j	Eficiencia local del equipo j	
η	Eficiencia global del proceso	
λ_{pj}	Carga de exergía primaria en el equipo j	
λ_{tj}	Carga de exergía transformada en el equipo j	
\dot{E}_i^*	Coste exergético	kJ/s
$\dot{\pi}$	Coste termoeconómico	COP/s
k_i	Costo unitario de exergía	
c_i^*	Costo unitario de exergía por unidad de exergía consumida	COP/kJ
c_i	Costo unitario de exergía por unidad de exergía	COP/kJ
$\dot{\pi}_{dj}$	Costo termoeconómico de las pérdidas	
\dot{Z}	Costo fijo de producción	COP/s

RESUMEN

El análisis termoeconómico se presenta como un criterio de rentabilidad del proceso, teniendo en cuenta el valor económico de las pérdidas de exergía que hay en el sistema. Para realizar este análisis es necesario determinar las pérdidas de exergía y las eficiencias de cada uno de los equipos de los procesos modelados. Para esta parte se realizó un análisis de exergía aplicando el método de distribución de cargas, el cual permite evaluarla eficiencia global del proceso. Al aplicar este método en las dos alternativas de producción, se observó que la producción de biodiesel por destilación reactiva posee una eficiencia global del 36,99%, y que la eficiencia global del proceso convencional es del 20,87%. Una vez se han obtenido estas eficiencias, paso siguiente es realizar el análisis termoeconómico. Para esta parte se determinaron los costes exergéticos y los costos unitarios por unidad de exergía para cada corriente del proceso. Finalmente se evalúa el coste termoeconómico de las pérdidas y se observa que para la producción de biodiesel por destilación reactiva, se obtiene un ahorro exergético del \$ 254 COP/s comparado con el valor termoeconómico de las pérdidas del proceso convencional. Por lo que al implementar una columna de destilación reactiva al proceso de biodiesel, se obtiene una mayor eficiencia y rentabilidad en el proceso.

Palabras clave: Termoeconomía, biodiesel, destilación reactiva, distribución de cargas de exergía

INTRODUCCIÓN

La apuesta que se le ha dado a la producción de biodiesel, en términos ambientales, ha ido incrementando de manera significativa en las últimas décadas. Tanto que a futuro se espera poder sustituir, en gran proporción, el diésel derivado del petróleo¹. Esto ha llevado a Colombia a ser parte de la onda de los biocombustibles; teniendo, actualmente, alrededor de diez plantas productoras de biodiesel distribuidas en el interior del país, con una capacidad neta de producción promedio anual de aproximadamente 921,000Ton/año². Y aunque se ve el interés, por parte del Ministerio de Minas y Energía, de poder implementar el biodiesel en mayor proporción al combustible diésel, tanto las plantas productoras como cualquier otra industria en el país, se preocupan de los recursos energéticos a los que se ven limitados por los mismos costos de operación que permiten suplir la demanda de producción anual. Además se conoce que entre el 70 y 90% del costo de producción de biodiesel depende del costo de la materia prima³. Pero al encontrar pérdidas energéticas que se representan, cuantitativamente, en pérdidas económicas, la rentabilidad del proceso se ve afectada en la disminución de la capacidad productiva de biodiesel. Esto trae como consecuencia pérdidas económicas en gastos de energía, las cuales atribuyen a la poca rentabilidad de una empresa y/o a la variación del precio del producto final.

A partir de esta incertidumbre, que atañe a los conceptos de energía y economía, se introdujo un término en la década de los 60' por Evans y Tribus⁴ quienes relacionaban la disponibilidad de la termodinámica como recurso para la optimización, en donde se incluían los costos pertinentes al análisis. Sin embargo, fue hasta finales de los 70' y comienzos de los 80' que las preocupaciones económicas, energéticas y ambientales surgieron de tal manera, que se empezara a implementar métodos que contribuyeran a un desarrollo sostenible⁵. Esto trae consigo el concepto de la termoeconomía, la cual busca el ahorro de los recursos energético-económicos sin dejar a un lado el ambiente,

¹ GARCÍA, José y TRIÑANES, Pablo. Biocombustibles: bioetanol y biodiesel. ENCIGA, [en línea]. [Revisado 2 agosto 2017]. Disponible en internet: http://www.enciga.org/files/boletins/61/biocombustibles_bioetanol_y_biodiesel.pdf

² FEDERACIÓN NACIONAL DE BIOCOMBUSTIBLES DE COLOMBIA. Estadística de la producción y venta del biocombustible biodiesel, [en línea]. [Revisado 2 agosto 2017]. Disponible en internet: http://www.fedebiocombustibles.com/v3/estadistica-mostrar_info-titulo-Biodiesel.htm

³ HERRERA, J.B., *et al.* Biocombustibles en Colombia. Unidad de Planeación Minero Energética, [en línea]. [Revisado 2 agosto 2017]. Disponible en internet: http://www.upme.gov.co/Docs/Biocombustibles_Colombia.pdf.

⁴ EVANS, Robert y TRIBUS, Myron. Thermoconomics of saline water conversion. En: I&EC Process Design and Development. Abril, 1965. Vol. 4, no. 2, p. 195-206.

⁵ DINCER, Ibrahim y ROSEN, Marc. Exergy, Energy, Environment and Sustainable Development. 2 ed. Great Britain: ELSEVIER, 2013. 51 p. ISBN 978-08-097089-9.

pues para este concepto el ambiente es parte fundamental del análisis de rentabilidad de un proyecto.

Para la evaluación termoeconómica de un sistema, es necesario conocer la relación existente entre la segunda ley de la termodinámica y los análisis económicos. Esto lleva primero a definir el término de exergía, que es el trabajo máximo teórico que puede ser obtenido en un sistema global cuando las condiciones de operación del sistema y las condiciones ambientales, alcanzan el equilibrio⁶. Esto toma un estudio importante, pues al saber el trabajo máximo teórico que puede ser obtenido en una operación, permite, junto al trabajo real de operación, conocer las irreversibilidades termodinámicas o a lo que se le conoce mejor como la exergía destruida del sistema. La exergía destruida del sistema tiene que ver con la calidad de energía que es suministrada por el sistema, es decir, mide la calidad de la energía. Entonces, al haber una calidad pobre de energía, que no puede ser convertida en trabajo, se representa en la exergía que se destruye⁷. De acuerdo a esto, las pérdidas o destrucción de la exergía es el concepto de interés para realizar el análisis económico, ya que la destrucción de exergía al representar la calidad de la energía en forma cuantitativa, permite conocer, a partir de los costos energéticos de operación, las pérdidas económicas que se están llevando al operar una planta o equipo que genera un producto de interés industrial. Sabiendo esto, entonces, es posible realizar un análisis exergético a una sección de la planta y estimar las pérdidas en costos, esto a partir de un balance de los costos de mantenimiento y operación y de las materias primas, que son gastos a la empresa, y los precios de venta del producto, que se entienden como beneficios. Con lo que se permite conocer la rentabilidad del proceso y además los puntos débiles en los cuales hay mayor pérdida económica y energética. En consecuencia esto permite obtener ideas en las cuales se pueda mejorar el desempeño de la planta, aumentando las eficiencias, disminuyendo las pérdidas energético-económicas, y beneficiando, según Dincer y Rosen⁸, el medio ambiente.

En este proyecto se presentará el estudio de distribución de cargas exergéticas, el cual ofrece una expresión analítica de la relación entre la eficiencia exergética

⁶ MORAN, Michael, *et al.* Fundamentals of Engineering Thermodynamics. 8 ed. United States of America: John Wiley & Sons. 2014. 372 p.

⁷PATRICIA, Luis. Exergy as a Tool for Measurement Process Intensification in Chemical Engineering. En: Journal of Chemical Technology and Biotechnology.2013. Vol. 88, no. 11, p 1951-1958.

⁸ DINCER. Op. Cit., p. 52

de una operación unitaria y su eficiencia global⁹esto permite realizar un cálculo simultáneo de las pérdidas internas y externas de exergía, además de calcular el desempeño de un proceso químico, lo que beneficiaría al análisis termoeconómico que se va a proponer para el estudio de una planta de biodiesel que primero operará convencionalmente, y después, con una variante en el diseño, se implementará una columna de destilación reactiva. Entonces, estos valores económicos de las pérdidas calculadas con la distribución de cargas, serían más precisos que cuando se usa un análisis de exergía que representa únicamente las pérdidas internas del proceso, incluso Sorin, Bonhivers y Paris¹⁰han mostrado que la eficiencia, de acuerdo con la segunda ley de la termodinámica, no siempre representa adecuadamente el desempeño termodinámico de una operación, con lo que han propuesto el método de la distribución de cargas exergéticas que tiene un mejor control de los puntos críticos de un proceso químico. Esto lleva a destacar los puntos más relevantes de este trabajo, que son:

- Implementación del método integrado de distribución de cargas exergéticas para la planta de biodiesel que trabaja convencionalmente y por destilación reactiva
- Acople de las pérdidas de exergía, que se calculan con el método propuesto por Sorin, al análisis termoeconómico en la planta de biodiesel convencional y por destilación reactiva

Con el desarrollo de este trabajo se busca proporcionar una aplicabilidad al acoplar los métodos de análisis aquí descritos, pues es de gran importancia para la industria química conocer variantes de optimización y diseño que prevean las pérdidas energético-económicas que están presentes en las operaciones de transformación.

⁹SORIN, M. y PARIS, J. Integrated Exergy Load Distribution Method and Pinch Analysis. En: Computers & Chemicals Engineering. 1998. Vol. 23, no. 1999, p. 497-507

¹⁰SORIN, M., BONHIVERS, J.C. y PARIS, J. Exergy Efficiency and Conversion of Chemical Reactions. En: Energy Conversion and Management. 1998. Vol. 39, no. 16-18, p. 1863-1868.

OBJETIVOS

OBJETIVO GENERAL

Realizar un análisis termoeconómico de un proceso de producción de biodiesel que opera de manera convencional y por destilación reactiva.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Seleccionar un esquema tecnológico para la producción de biodiesel convencional y por destilación reactiva.
- Seleccionar los modelos termodinámicos que se ajusten a los compuestos relacionados con la producción de biodiesel.
- Modelar el proceso de producción de biodiesel convencional y por destilación reactiva mediante el software Aspen HYSYS®.
- Realizar un análisis exergético a los procesos modelados mediante el método de distribución de cargas de exergía
- Comparar mediante un estudio termoeconómico las pérdidas exergéticas de los procesos modelados.

1. PRODUCCIÓN DE BIODIESEL

1.1 DEFINICIÓN, ESPECIFICACIONES Y MATERIAS PRIMAS

La norma NTC 5444¹¹ define el biodiesel como una mezcla de mono-álquil ésteres de los ácidos grasos de cadena larga derivados de aceites vegetales y grasas animales. Esta mezcla de álquil-ésteres puede ser mezclada con el diésel obtenido en el fraccionamiento del petróleo. Las mezclas con el diésel se representan con la letra B y el porcentaje respectivo. En Colombia, actualmente, la mezcla de biodiesel-diésel es de B7 en el centro-oriente del país, y el resto de B10. Esta mezcla de biodiesel-diésel la determina el Ministerio de Minas y Energía y la regulación de los precios la Comisión de Regulación de Energía y Gas¹².

En Colombia el aceite de palma es usado como principal materia prima para la producción de biodiesel, pues Colombia cuenta con amplias hectáreas de siembra, además de ser el cuarto productor de aceite de palma en el mundo y el primero en América¹³. De acuerdo con los autores Rincón Milena y Martínez Mauricio¹⁴, para el aceite de palma crudo colombiano se tienen los principales componentes mostrados en el cuadro 1.

¹¹ INSTITUTO COLOMBIANO DE NORMAS TÉCNICAS Y CERTIFICACIÓN. Documentación: Biodiesel para Uso en Motores Diésel. Especificaciones. Bogotá: ICONTEC, 2006. 5 p. (NTC 5444)

¹² FEDERACIÓN NACIONAL DE BIOCOMBUSTIBLES DE COLOMBIA. Estadística de la producción y venta del biocombustible biodiesel, [en línea]. [Revisado 2 agosto 2017]. Disponible en internet: <http://www.fedebiocombustibles.com/nota-web-id-923.htm>

¹³ FEDEPALMA. La Palma de Aceite en Colombia, [en línea]. [Revisado 5 agosto 2017]. Disponible en internet: <http://web.fedepalma.org/la-palma-de-aceite-en-colombia-departamentos>

¹⁴ RINCÓN, Milena y MARTÍNEZ, Mauricio. Análisis de las Propiedades del Aceite de Palma en el Desarrollo de su Industria. En: PALMAS. 2009. Vol. 30, no. 2, p. 11-24.

Cuadro 1. Composición del aceite crudo de palma

Triglicérido	%wt
Dipalmitato-Oleico (POP)	43.13
Dipalmitato-Linoleico(PLP)	25.15
Dilinoleato-Palmitico (PLL)	8.76
Palmitato-Linoleato-Oleato (PLO)	19.16
Ácido palmítico	2.86
Ácido oleico	0.63
Ácido linoleico	0.14

1.2 MÉTODOS CATALÍTICOS PARA LA PRODUCCIÓN DE BIODIESEL

1.2.1 Catálisis ácida homogénea. La síntesis de biodiesel puede ser obtenida por la esterificación de los ácidos grasos libres, usando catalizadores ácidos como el sulfúrico, clorhídrico y ácidos orgánicos como el toluenosulfónico. Actualmente, el catalizador más usado para la obtención de biodiesel, vía ácida, es el ácido sulfúrico¹⁵. Aunque este método tiene ciertas limitaciones, principalmente en la composición del aceite vegetal a usar para la reacción, pues la catálisis ácida es usada cuando hay un porcentaje considerable de ácidos grasos libres (AGL's) presentes en el aceite vegetal¹⁶. Otra de sus limitaciones está presente en el tiempo que toma la reacción, normalmente la producción de biodiesel vía ácida es muy lenta, en un orden de 4000 veces menor, respecto a la producción vía álcali o básica.

La reacción, comúnmente, requiere de temperaturas por encima de los 373K (100°C) y de un tiempo de reacción entre 5-48 horas, además requiere el uso de una relación de alcohol-aceite de aproximadamente 20:1. Esto con el fin de obtener un buen rendimiento en la reacción de esterificación. Esta vía catalítica tiene altos rendimientos en la esterificación de los AGL's, lo que no aplica para la catálisis básica, pues esta únicamente reacciona con los triglicéridos contenidos en el aceite vegetal. Este método es ignorado, a menudo, principalmente por su velocidad de reacción tan lenta, aunque algunas industrias usan una sección de tratamiento de los ácidos grasos libres, vía ácida, y otra para la transesterificación de los triglicéridos, por catálisis básica, contenidos en el aceite

¹⁵ BALAT, Mustafa y BALAT, Havva. Progress in Biodiesel Processing. En: Applied Energy. 2010. Vol. 87, no. 2010, p. 1815-1835

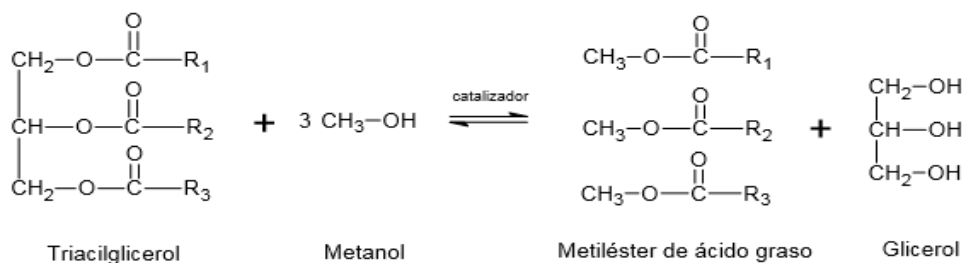
¹⁶ DE OLIVEIRA, Débora, et al. Kinetics of Enzyme-Catalyzed of Alcoholysis of Soybean Oil in n-Hexane. En: Applied Biochemistry and Biotechnology. 2005. vol. 121, no. 1, p. 231-241

vegetal a trabajar, obteniendo así una alta productividad en el proceso de producción del biodiesel¹⁷.

1.2.2 Catálisis básica homogénea. Es el método más usado en la industria debido a sus cortos tiempos de reacción aproximadamente de 2 horas, a sus bajas condiciones de operación, generalmente la temperatura se encuentra entre los 333 – 340 K (60 - 67°C), y la presión entre 1,4 - 4,2 bar, y se obtiene grandes conversiones de metilésteres usando una pequeña cantidad de catalizador respecto a la relación alcohol-aceite, que es de aproximadamente 6:1¹⁸. Pero a pesar de todas estas ventajas, surge un problema y se centra, principalmente, en el contenido de ácidos grasos libres (AGL's) presentes en el aceite vegetal a usar, ya que estos AGL's no pueden ser convertidos en biodiesel por esta vía catalítica, sino que reaccionan con el catalizador alcalino y produce jabón, que posteriormente dificulta la separación del biodiesel, la glicerina y el agua de lavado¹⁹.

El proceso de producción se lleva a cabo, primero, con una mezcla del catalizador y el alcohol, seguido de la adición del aceite crudo vegetal. Las condiciones típicas de reacción se observan en el cuadro 2. Una exitosa reacción de transesterificación produce dos fases líquidas, los metilésteres (biodiesel) y glicerina²⁰. En la figura 1 se puede apreciar la reacción de transesterificación usando un catalizador básico.

Figura 1. Reacción de transesterificación



¹⁷ BALAT. Op. Cit., p. 1824.

¹⁸ HUBER, George W.; IBORRA, Sara y CORMA, Avelino. Synthesis of transportation fuels from biomass: chemistry, catalysts, and engineering. En: CHEMICAL REVIEWS. 2006.vol. 106, no. 9, p. 4044-4098

¹⁹CANAKCI, M. y VAN GERPEN, J. A Pilot Plant to produce biodiesel from high free fatty acid feedstocks. En: TRANSACTIONS OF THE ASAE. 2003. vol. 46, no. 4, p. 945

²⁰ BALAT. Op. Cit., p. 1825.

Cuadro 2. Condiciones típicas para la producción de biodiesel usando catalizador básico homogéneo.

Materia Prima	Mezcla de triglicéridos con bajo contenido de ácidos grasos libres (AGL's)
Relación recomendada de alcohol-aceite	6:1
Temperatura	333 – 338 K
Presión	1.2 – 4.1 bar
Catalizador	NaOH (más común)
Concentración del catalizador	0.5 – 2 wt%
Conversión (Rendimiento)	≥ 95% después de 1 hora de reacción

Fuente: BALAT, Mustafa y BALAT, Havva. Progress in Biodiesel Processing. En: Applied Energy. 2010. Vol. 87, no. 2010, p. 1815-1835

En la tabla 1 se muestra los distintos tipos de catalizadores básicos, junto con la concentración específica a reaccionar. Se observa, además, el tiempo de reacción que toma cada uno y la respectiva eficiencia que posee al reaccionar con un determinado aceite vegetal.

Tabla 1. Resumen de algunos estudios usando la catálisis básica.

Catalizador	Aceite	Catalizador (wt%)	Temperatura (K)	Tiempo de reacción (h)	Eficiencia (%)
KOH	Soya	0.8	313	1	95
NaOH	Girasol	1	333	2	97.1
NaOCH ₃	Salvado	0.88	328	1	83.3
NaOH	Palma	1	333	0.5	95
KOH	Palmiste	1	333	1	96

Fuente: BALAT, Mustafa y BALAT, Havva. Progress in Biodiesel Processing. En: Applied Energy. 2010. Vol. 87, no. 2010, p. 1815-1835

1.2.3 Catálisis heterogénea. Se presenta como un método en el cual se usa catalizadores sólidos para la producción de biodiesel. Lo que dice la literatura sobre este método es que es reciente, y que hoy en día aún se sigue buscando un catalizador que no sea tan costoso, que pueda disminuir las condiciones de operación y que posea una buena conversión del aceite vegetal a los alquilesteres²¹. Este tipo de catálisis se divide en catálisis heterogénea ácida y básica.

²¹DI SERIO, Martino, *et al.* Heterogeneous Catalysts for Biodiesel Production. En: Energy & Fuels. 2008. Vol. 22, no. 1, p. 207-217

1.2.4 Catálisis heterogénea ácida. Se identifica de acuerdo a la protonación del grupo carboxil. Se conocen catalizadores como el Amberlyst-15 (resina ácida), Zirconio sulfatado (SZ), Nafion NR50, Zeolita y Zirconia Tungstatado (WZ). Di Serio y colaboradores²² (2008) reportan que con el uso de estos catalizadores heterogéneos a una temperatura de 60°C, la efectividad de la reacción es muy baja comparado con el ácido sulfúrico, por lo que modifican la temperatura y obtienen que a 200°C se tiene una conversión de aproximadamente el 90%.

1.2.5 Catálisis heterogénea básica. Se identifica a partir de la formación de grupos alcóxidos. Se conocen catalizadores como el MgO, CaO, CaCO₃, Ba(OH)₂ y el silicato de sodio. Di Serio y colaboradores²³ reportan que para una alta conversión es necesario tener unas condiciones de temperatura de 250°C y una relación de alcohol-aceite de aproximadamente 40:1.

1.2.6 Enzimas Catalíticas. Cuando se habló de la catálisis básica para la obtención de biodiesel se vio mucha de sus ventajas, como que tiene unos altos niveles de conversión para transformar los triglicéridos en sus respectivos alquil ésteres, sumado a esto se observaba los tiempos cortos de reacción. Pero, por otro lado, tiene algunas desventajas, como la recuperación de glicerol es complicada, las corrientes en las cuales está el catalizador tienen que llevarse a un proceso posterior para ser tratado y que nuevamente se vuelva a usar, y que cuando hay presencias grandes de AGL's y de agua, estos compuestos interfieren con el rendimiento de la reacción²⁴.

Estudios recientes han observado una nueva alternativa para remediar estas desventajas, por esto se han hecho estudios en los cuales se usa enzimas lipasas como catalizador y, como se observa en la tabla 2, las ventajas de estas superan a las de la catálisis básica²⁵. Sin embargo, las enzimas catalíticas son mucho más costosas que los catalizadores químicos, así que su uso se ve limitado por la viabilidad económica. Investigaciones recientes han evaluado la producción de biodiesel por inmovilización de las lipasas, y aunque su uso no tenga aplicación comercial, debido a la baja conversión que tienen, obtienen costos más bajos a la implementación de una enzima sin inmovilizar.

Una de las desventajas de este tipo de catálisis es el tiempo tan largo de reacción que tienen para llegar a una determinada conversión, normalmente se

²² Ibid. p. 213

²³ Ibid. p. 210

²⁴ FAKUDA H., KONDO A. y NODA H. Biodiesel fuel production by transesterification of oils. En: J Biosci Bioeng. 2001. Vol. 92, no. 4, p. 5 - 16

²⁵ BALAT. Op. Cit., p. 1826

encuentra entre 4- 40 horas²⁶. En el cuadro 3 se presenta las comparaciones entre la catálisis enzimática y básica para la producción de biodiesel.

Cuadro 3. Comparación entre la catálisis básica y lipasas para la producción de biodiesel.

	Catálisis vía básica	Catálisis enzimática
Temperatura de Reacción (K)	333 – 338	303 – 313
AGL´s en el material crudo	Productos saponificables	Se transforman en metilésteres
Agua en el material crudo	Interferencia con la reacción	No influye
Eficiencia de metilésteres	Normal	Alto
Recuperación de glicerol	Difícil	Fácil
Purificación de metilésteres	Lavado repetido	Ninguno
Producción del catalizador	Económico	Costoso

Fuente:BALAT, Mustafa y BALAT, Havva. Progress in Biodiesel Processing. En: Applied Energy. 2010. Vol. 87, no. 2010, p. 1815-1835

Las reacciones enzimáticas son altamente específicas y químicamente limpias. Se ha reportado que el exceso de alcohol puede inhibir la actividad catalítica de algunas enzimas, y una estrategia típica es alimentar al reactor una relación mol de 1:1 de alcohol – enzimas.

Tabla 2. Resumen de algunos estudios usando catálisis enzimática.

Catalizador	Aceite	Catalizador (wt%)	Temperatura (K)	Tiempo de Reacción (h)	Eficiencia (%)
Candida antarctica	Soya	4	303	48	93.8
Pseudomonas Lipozyme RMIM	Jatropha Soya	5 7	323 323	8 4	98 60

Fuente:BALAT, Mustafa y BALAT, Havva. Progress in Biodiesel Processing. En: Applied Energy. 2010. Vol. 87, no. 2010, p. 1815-1835

²⁶ BALAT. Op. Cit., p. 1827.

1.3 MÉTODOS NO CATALÍTICOS PARA LA PRODUCCIÓN DE BIODIESEL

1.3.1 Transesterificación con alcohol supercrítico. En recientes estudios este método ha demostrado ser comprometedor para la producción de biodiesel, pues disminuye, considerablemente, el tiempo de reacción del aceite vegetal, al igual que el método de co-solventes, se eliminan etapas de proceso para remover el catalizador. Kreutzer²⁷ describió cómo a mayores presiones y temperaturas (90MPa y 514K) se pueden transesterificar grasas sin una remoción previa de los AGL's. Una de las razones del por qué la velocidad de reacción es tan rápida en las condiciones supercríticas, es debido a que a estas altas presiones y temperaturas la mezcla se convierte en una fase homogénea, lo que trae la inexistencia de la interfase, normalmente el comportamiento liquido-liquido del metanol y el aceite, de transferencia de masa²⁸. La transesterificación supercrítica es más tolerante en presencia de agua, ácidos grasos libres, y en las diferentes composiciones de los aceites vegetales que la catálisis básica²⁹. Como desventajas el manejo de altas presiones implica el uso de equipos especiales, las altas temperaturas involucran altos costos de calentamiento y enfriamiento, y al tener altas relaciones de alcohol-aceite (42:1), involucran altos costos de evaporación del alcohol no reaccionado³⁰.

1.4 FACTORES QUE AFECTAN LA PRODUCCIÓN DE BIODIESEL

1.4.1 Efecto de la relación molar y el tipo de alcohol. La relación molar de alcohol-aceite es una de las más importantes variables que afectan en la conversión de aceite a ésteres. Normalmente la relación molar de metanol-triglicéridos, de acuerdo con su estequiometría, es de 3:1, Sin embargo, una alta relación molar es usada para mejorar la solubilidad e incrementar el contacto íntimo entre los triglicéridos y el alcohol³¹. De acuerdo con esto, para obtener una rápida velocidad de reacción, es requerida una alta relación molar, generalmente de 6:1, la cual ofrece una amplia conversión, de aproximadamente un 98%. Bajas relaciones molares equivalen a una velocidad y tiempo de reacción lenta.

²⁷KREUTZER,Udo R. Manufacture of fatty alcohols based on natural fats and oils. En: JOURNAL OF THE AMERICAN OIL CHEMISTS' SOCIETY. Feb.vol. 61, no. 2, p. 343-348

²⁸ CARDONA, Carlos A., y ORREGO, Carlos E. Producción De Biodiesel Utilizando Tecnología De Fluidos Supercríticos. En: Avances Investigativos en la Producción de Biocombustibles. 1 ed. Colombia: Gráficas Tizan, 2009. 72-88 p. ISBN 978-958-44-5261-0

²⁹ BALAT. Op. Cit., p. 1827.

³⁰ CARDONA. Op. Cit., p. 82.

³¹NOUREDDINI, H.; HARKEY, D. y MEDIKONDURU, V. A continuous process for the conversion of vegetable oils into methyl esters of fatty acids. En: Journal of the American Oil Chemists' Society. 1998. Vol. 75, no. 12, p. 1775-1783

Esta relación molar depende, considerablemente, de la calidad y composición del aceite usado para la transesterificación³². Normalmente el uso del alcohol para la transesterificación está dado, dependiendo del aceite vegetal, entre 6:1 – 40:1 (Relación alcohol: aceite).

Otra importante variable que afecta el rendimiento de la reacción es el tipo de alcohol para la reacción. Generalmente, alcoholes de corta cadena como el metanol, etanol, butanol y propanol pueden ser usados en la reacción de transesterificación. En la tabla 3 se muestra un estudio hecho por Canakci y Van Gerpen³³ que demuestra la variación del tipo de alcohol en una reacción que usa catálisis ácida y aceite de soya.

Tabla 3. Comparación de los alcoholes usados en la catálisis ácida y aceite de soya.

Tipo de alcohol	Punto de ebullición	Temperatura de reacción (K)	Conversión (%)
Metanol	338	333	87.8
2-Propanol	355.4	348	92.9
1-Butanol	390	383	92.1
Etanol	351.5	348	95.8

Fuente: CANAKCI, M. y VAN GERPEN, J. A Pilot Plant to produce biodiesel from high free fatty acid feedstocks. En: TRANSACTIONS OF THE ASAE. 2003. vol. 46, no. 4, p. 945

1.4.2 Efecto de los ácidos grasos libres (AGL's) y del agua. El contenido de agua y los AGL's son parámetros clave para determinar la viabilidad del aceite vegetal para el proceso de transesterificación. Para usar el método de catálisis básica el porcentaje de ácidos grasos libres, presente en el aceite vegetal, debería ser menor al 1% en peso, y todos los reactivos deberían estar, sustancialmente, anhídridos. Si el porcentaje de AGL'ses mayor que el 1% en peso, debe usarse un pretratamiento en la neutralización de los AGL's³⁴, esto debido a que al alto contenido de AGL's puede causar la formación de jabón, provocando una dificultad en la separación. En cuanto a la presencia de agua, el

³²ARUMUGAM, Sakunthalai Ramadhas. Biodiesel Production Technologies and Substrates. En: Ashok Pandey ed. Handbook of Plant-Based Biofuels. 2008. 183-198 p. ISBN 978-1-56022-175-3

³³CANAKCI. Op. Cit., p. 945

³⁴DEMIRBAS, Ayhan. Progress and recent trends in biofuels. En: PROGRESS IN ENERGY AND COMBUSTION SCIENCE. 2007. Vol. 33, no. 1, p. 1-18

agua puede inducir un incremento en la viscosidad y formación de geles, dificultando, así, la separación del glicerol³⁵.

En la transesterificación convencional de grasas y aceites vegetales para la producción de biodiesel, los ácidos grasos libres y el agua siempre producen efectos negativos, pues ambos promueven la formación de jabón y reducen la efectividad del catalizador, generando una baja conversión de los metil-ésteres³⁶.

1.4.3 Efecto de la temperatura en la reacción. Generalmente la reacción es llevada a una temperatura cercana al punto de ebullición del alcohol usado a presión atmosférica. Darnoko y Cheryan³⁷ reportan que un incremento en la temperatura de reacción tiene un efecto negativo en la conversión de los metil-ésteres. Esto se debe a que la reacción de transesterificación es una reacción en equilibrio y exotérmica, y de acuerdo con el principio de Le Chatelier, al aumentar la temperatura de una reacción en equilibrio exotérmica, el equilibrio se ve desplazado hacia los reactivos, por lo tanto, tendrá un efecto negativo en la producción de biodiesel. Chen Sit Foon y colaboradores³⁸, reportan el mismo efecto de la temperatura en el tiempo y conversión de la reacción, pues a una temperatura de 333K se obtiene una conversión mayor en un tiempo de reacción de 2 horas que al trabajar con una condición 343K.

1.4.4 Efecto del catalizador y el tipo de catalizador. Como ya se ha visto los principales catalizadores usados en la transesterificación de triglicéridos están clasificados en álcalis, ácidos y enzimáticos. La catálisis básica, como ya se dijo, es mucho más rápida que la catálisis ácida, y más económica que la enzimática.

Un estudio hecho por Stavarache, Vinatoru, Nishimura y Maeda³⁹ concluyen que los mejores rendimientos son obtenidos cuando el catalizador es básico y se usa en concentraciones de 0,5%wt respecto al aceite, teniendo en cuenta que el contenido de AGL's es menor al 1%. En la tabla 4 se muestra el efecto del tipo de catalizador y la conversión del aceite de palma reportado por Choo Yuen

³⁵DEMIRBAS, Ayhan. Biodiesel production from vegetable oils via catalytic and non-catalytic supercritical methanol transesterification methods. En: PROGRESS IN ENERGY AND COMBUSTION SCIENCE. 2005. Vol. 31, no. 5, p. 466-487

³⁶ Ibid. p. 470.

³⁷DARNOKO, D. y CHERYAN, Munir. Kinetics of palm oil transesterification in a batch reactor. En: JOURNAL OF THE AMERICAN OIL CHEMISTS' SOCIETY. 2000. Vol. 77, no. 12, p. 1263-1267

³⁸Cheng Sit Foon, *et al.* Kinetics Study on Transesterification of Palm Oil. En: JOURNAL OF OIL PALM RESEARCH. 2004. Vol. 2, no. 16, p. 19-29

³⁹STAVARACHE, Carmen, *et al.* Fatty acids methyl esters from vegetable oil by means of ultrasonic energy. En: ULTRASONICS - SONOCHEMISTRY. 2005. Vol. 12, no. 5, p. 367-372

May⁴⁰, en donde se concluye que los mejores catalizadores para el aceite de palma con una concentración de AGL's menores al 0,1%.

Tabla 4. Tipo de catalizadores en el estudio de la transesterificación de aceite de palma.

Catalizador	Cantidad (wt% de aceite)	Tiempo de reacción (min)	Eficiencia (%)
NaOH	0.2	16 – 32	98
KOH	1	16 – 32	98
H ₂ SO ₄ (Concentrado)	1	>300	50
HCl (Concentrado)	1	>300	30

Fuente: CHOO YUEN MAY. Transesterification of palm oil: effect of reaction parameters. En: Journal of Oil Palm Research. 2004. Vol. 16, no. 2, p 1-11.

1.5 SELECCIÓN DEL MÉTODO DE PRODUCCIÓN

1.5.1 Criterios de selección. Para realizar la selección del método de producción de biodiesel, que cumpla con las características del esquema tecnológico, se evaluaron los criterios más relevantes a través del análisis de matriz Pugh⁴¹. Estos criterios se identificaron a partir de la información presentada en las secciones 1.2 y 1.3, los cuales fueron:

- Tiempo de Reacción, debido a la productividad en el proceso y tiempos de retención del reactor.
- Relación alcohol-aceite, debido al tamaño de las unidades de reacción y separación
- Condiciones de operación, debido a los costos operativos y diseño de los equipos del proceso
- Conversión del aceite vegetal, debido a la calidad del biodiesel obtenido
- Tratamiento de ácidos grasos, debido a unidades adicionales en el proceso de producción, que lleva a un aumento en los costos operativos.

1.5.2 Análisis de matriz Pugh. A continuación, en el cuadro 4 se muestra la matriz de Pugh, en donde se identifican los criterios de selección, el peso dado a

⁴⁰ CHOO YUEN MAY. Transesterification of palm oil: effect of reaction parameters. En: Journal of Oil Palm Research. 2004. Vol. 16, no. 2, p 1-11.

⁴¹ CERVONE, Frank. Applied digital library Project management using Pugh matrix analysis in complex decision-making situations. En: OCLC Systems & Services: International Digital Library Perspectives. 2009- Vol. 25, no. 4, p. 228-232

cada criterio y la línea de base para comparación se definió como +1 siendo la mejor alternativa y -1 la peor alternativa.

Cuadro 4. Matriz de selección de Pugh para la selección del método de producción de biodiesel.

Criterios de selección	Peso	Métodos de producción de biodiesel					
		Homogénea		Heterogénea		Enzimática	Alcohol supercrítico
		Básico	Ácido	Básico	Ácido		
Tiempo de reacción	4	+1	-1	-1	-1	-1	+1
Condiciones de operación	3	+1	+1	-1	-1	+1	-1
Relación alcohol-aceite	3	+1	-1	-1	-1	+1	-1
Conversión	2	+1	-1	+1	-1	+1	+1
Tratamiento ácidos grasos	2	-1	+1	+1	+1	+1	+1
Total		10	-3	-6	-10	6	2

Al observar el análisis de matriz Pugh, se observa que el mejor método de producción de biodiesel es el método catalítico homogéneo, con una valoración cuantitativa de 10 puntos sobre los criterios de selección. Por lo tanto, se decide trabajar con este método.

1.6 ESQUEMA TECNOLÓGICO PARA LA PRODUCCIÓN DE BIODIESEL

Una vez seleccionado la ruta química a implementar, se define el esquema tecnológico a usar. Para este estudio se usará el hidróxido de sodio (NaOH) como catalizador homogéneo, esto debido a que, como se ve en la tabla 5, la cantidad empleada del hidróxido de sodio, para obtener la misma conversión del 98%, es 5 veces menor que la del hidróxido de potasio (KOH). Además, que el costo del NaOH es de 1,7 veces menor al del KOH⁴².

El tipo de alcohol a utilizar es el metanol, pues de acuerdo a Nimcevic⁴³, al usar un alcohol de mayor tamaño de cadena, se requiere incrementar la temperatura y

⁴² ICIS. Indicative Chemical Prices. [En línea]. [Revisado 08 Octubre 2017] Disponible en internet <https://www.icis.com/chemicals/channel-info-chemicals-a-z/>

⁴³ NIMCEVIC, D., et al. Preparation of rapeseed oil esters of lower aliphatic alcohols. J. Am. Oil Chem. Soc. 200. Vol. 77, no. 3, p 275-280

la cantidad de catalizador de la reacción, lo que se representa en un aumento de costos. Si se tuviera en cuenta el etanol como reactivo, este tendría que estar completamente anhidro, pues si contiene un contenido de agua de al menos un 2%, representaría en la reacción un detenimiento en la ruptura de los triglicéridos, de acuerdo con el equilibrio de la reacción⁴⁴. Y de acuerdo con los costos de estos alcoholes, el más económico es el metanol, pues tiene un precio de 1,2 veces menor al del etanol anhidro⁴⁵.

Como se ve en la tabla 1, el aceite vegetal a usar es el aceite de palma, que tiene un contenido de acidez mayor al 1%, y de acuerdo con lo descrito anteriormente, es necesario una sección de tratamiento de estos ácidos grasos libres (AGL's). Por lo que se propone realizar una destilación a esos ácidos grasos contenidos en el aceite. Al implementar esto se obtendrán AGL's de alta pureza, perfecta como materia prima para el sector oleoquímico y la industria alimenticia. Definiendo esto, la siguiente sección, en el diseño, es la operación de transesterificación, la cual usa la materia prima escogida para la obtención de metilésteres. A continuación, se hace uso de una unidad de separación y recuperación del alcohol que no reacciona. En las últimas etapas se tendrá una sección de separación y purificación del biodiesel, seguido, también, de una neutralización del catalizador y purificación de la glicerina generada en la transesterificación. El esquema básico, para cada diseño (producción convencional y producción por destilación reactiva), se representa en un diagrama de bloques, como se ve en la figura 2 y 3.

⁴⁴BENJUMEA HERNÁNDEZ, Pedro Nel. Estudio experimental de las variables que afectan la reacción de transesterificación del aceite crudo de palma para la obtención de biodiesel. [En línea]. [Recuperado 25 agosto 2017]. Disponible en internet: <http://www.bdigital.unal.edu.co/9935/>

⁴⁵ ICIS. Indicative Chemical Prices. [En línea]. [Revisado 08 Octubre 2017] Disponible en internet <https://www.icis.com/chemicals/channel-info-chemicals-a-z>

Figura 2. Diagrama de bloques para el esquema tecnológico de la producción de biodiesel convencional

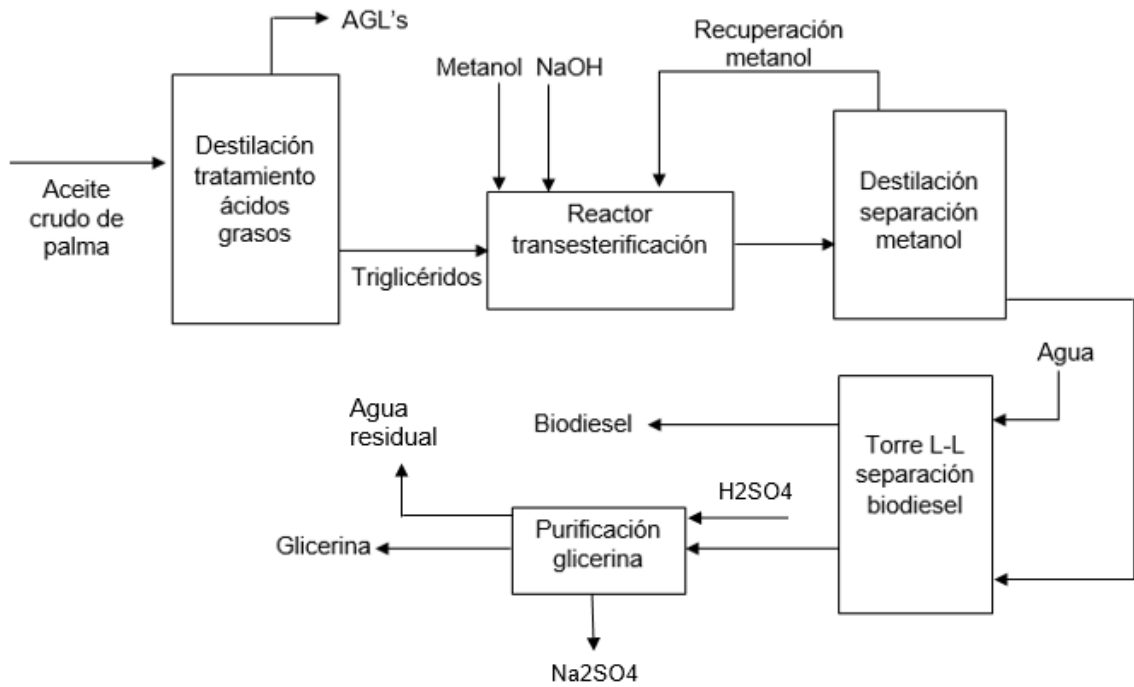
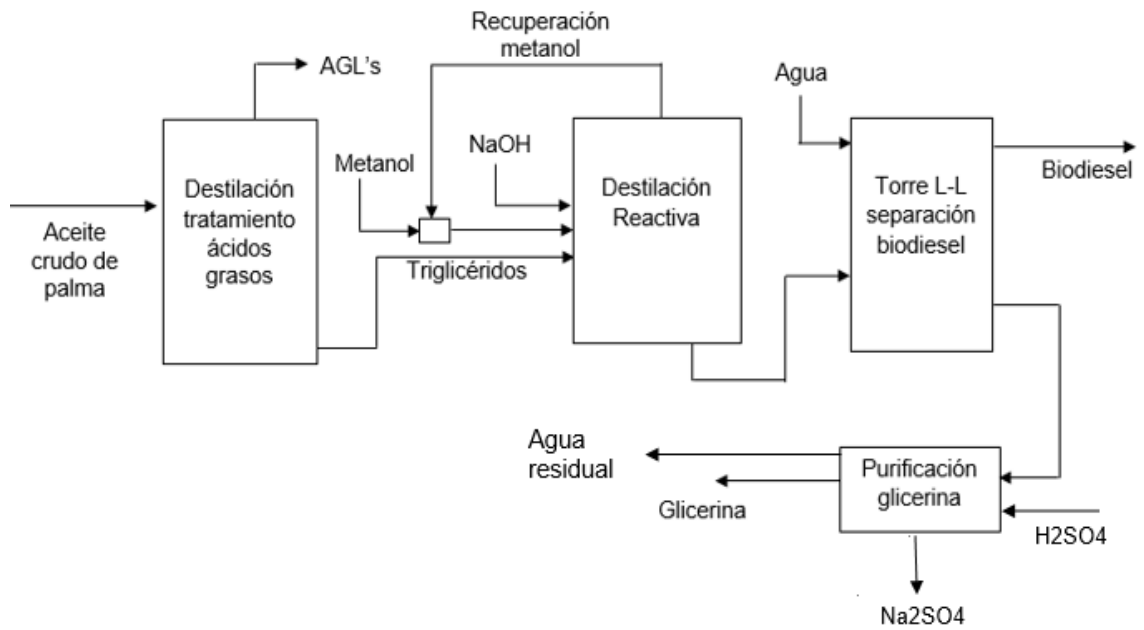


Figura 3. Diagrama de bloques para el esquema tecnológico de la producción de biodiesel convencional



2. ANÁLISIS TERMODINÁMICO DEL SISTEMA

El proceso de síntesis del biodiesel involucra una serie de problemas, los cuales radican principalmente en la obtención de productos con un grado de pureza apropiado para el uso al que estén determinados⁴⁶. Si se habla de biodiesel, este debe cumplir con ciertas especificaciones de calidad para poder ser usado en los motores de combustión diésel. De acuerdo con esto, la separación de la mezcla metilésteres (biodiesel), alcohol y glicerol, debe llevarse de la manera más apropiada para cumplir con los estándares especificados. Y esto se realiza a partir de la descripción apropiada del comportamiento de las fases del sistema.

2.1 CARACTERIZACIÓN DE LOS MODELOS TERMODINÁMICOS

El comportamiento del equilibrio de fases es un concepto importante al momento de evaluar los procesos de separación que se pueden aplicar a un proceso industrial. Por lo tanto, se requiere de un modelo que se acerque, lo más posible, al comportamiento real de las mezclas presentes en la producción de biodiesel. De acuerdo con esto, los métodos más recomendados para la evaluación de las propiedades termodinámicas en la producción de biodiesel son el modelo UNIFAC y sus variaciones, como lo son el UNIFAC – DMD (Dortmunt) y UNIFAC – LLE (Equilibrio Líquido-Líquido)⁴⁷⁴⁸⁴⁹. Además, se define que la formulación de Raoult modificado, para el comportamiento de la fase vapor, es la más recomendada⁵⁰. En la figura 4 se muestra el árbol de decisión que muestra la ruta, de acuerdo con los parámetros de actividad y polaridad, que confirma lo referenciado anteriormente.

⁴⁶ OH, Pin, *et al.* Liquid-liquid equilibrium (LLE) study for six-component transesterification system. En: Clean Technologies and Environmental Policy. 2013. Vol. 15, no. 5, p. 817-822

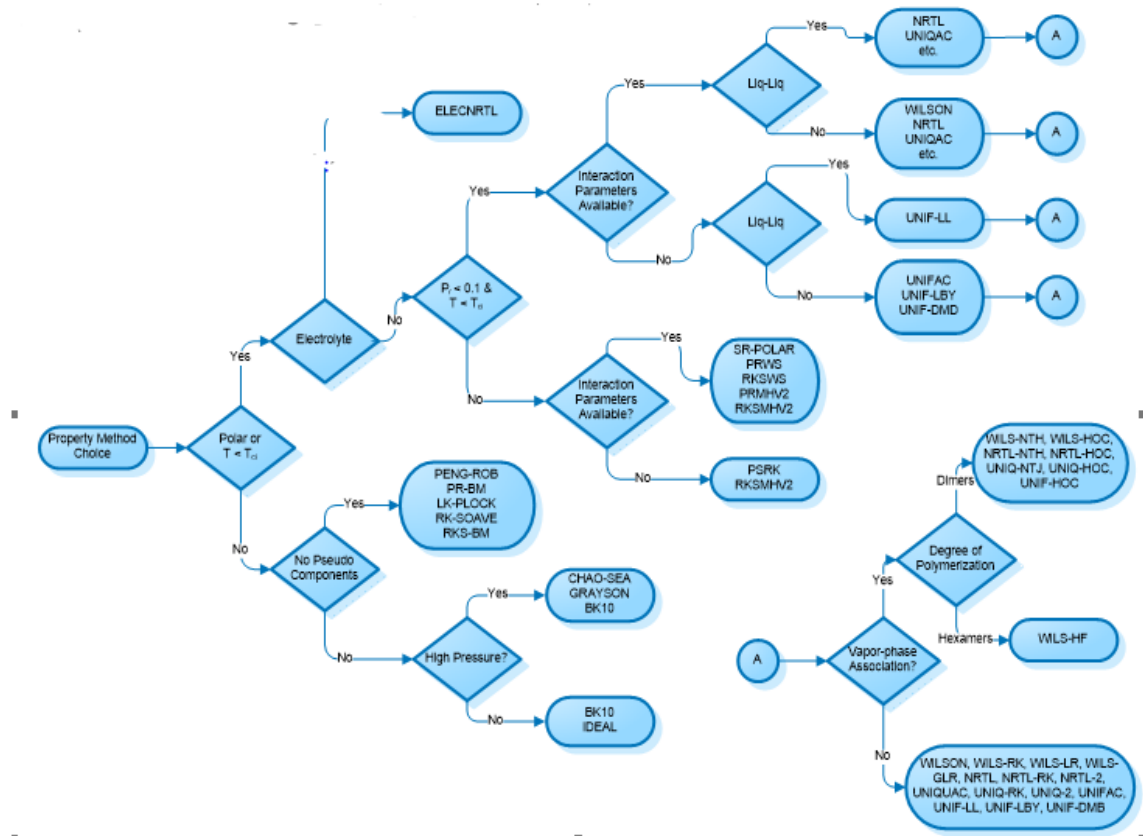
⁴⁷ KISS, Anton Alexandru. Process Intensification Technologies for Biodiesel Production: Reactive Separation Processes. 1st ed. Cham: Springer, 2014.

⁴⁸ LEE, Ming-Jer; LO, Yuan-Chen y LIN, Ho-Mu. Liquid-liquid equilibria for mixtures containing water, methanol, fatty acid methyl esters, and glycerol. En: FLUID PHASE EQUILIBRIA. 2010. Vol. 299, no. 2, p. 180-190

⁴⁹ KURAMOCHI, H., *et al.* Application of UNIFAC models for prediction of vapor-liquid and liquid-liquid equilibria relevant to separation and purification processes of crude biodiesel fuel. En: FUEL. 2009. Vol. 88, no. 8, p. 1472-1477

⁵⁰ MESA, Johan y VARGAS, Mario. Diseño Básico de una Columna de Destilación del Tipo Reacción-Separación para la Obtención de Biodiesel Aplicando el Modelo de Equilibrio. Trabajo de grado Ingeniero Químico. Bogotá D.C.: Fundación Universidad de América. Facultad de ingenierías. Programa de Ingeniería Química. 2013. 216 p.

Figura 4. Árbol de decisión para la selección del modelo termodinámico



Fuente: Baxter, L. 2005. A Short Primer For Using Aspen Plus® Process Simulation Software. Provo, Utah, USA.

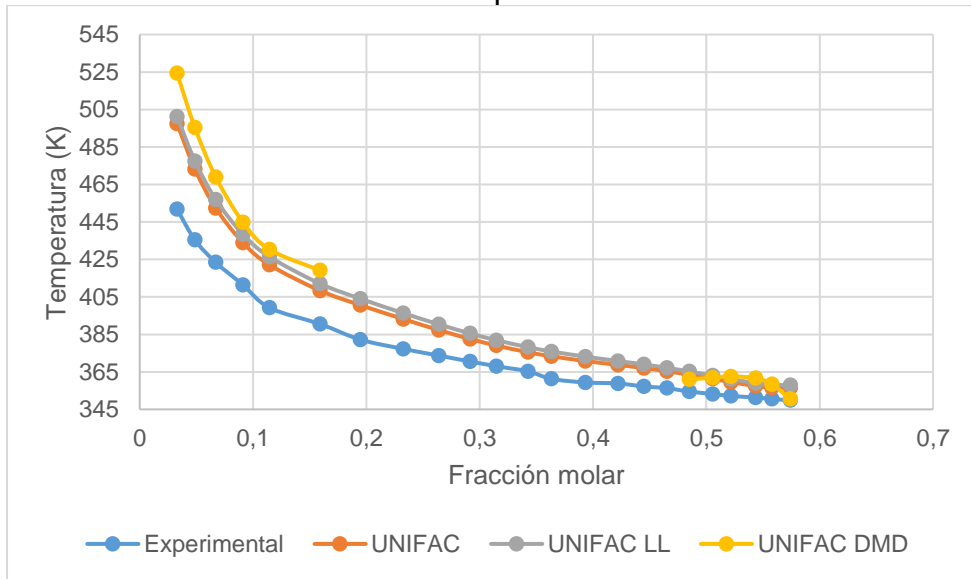
2.2 COMPARACIÓN Y SELECCIÓN DEL MODELO TERMODINÁMICO

A continuación, se hace una comparación de los modelos termodinámicos anteriormente descritos, y que se encuentran presentes en el software Aspen HYSYS® V9.0, con los datos experimentales encontrados en la literatura abierta.

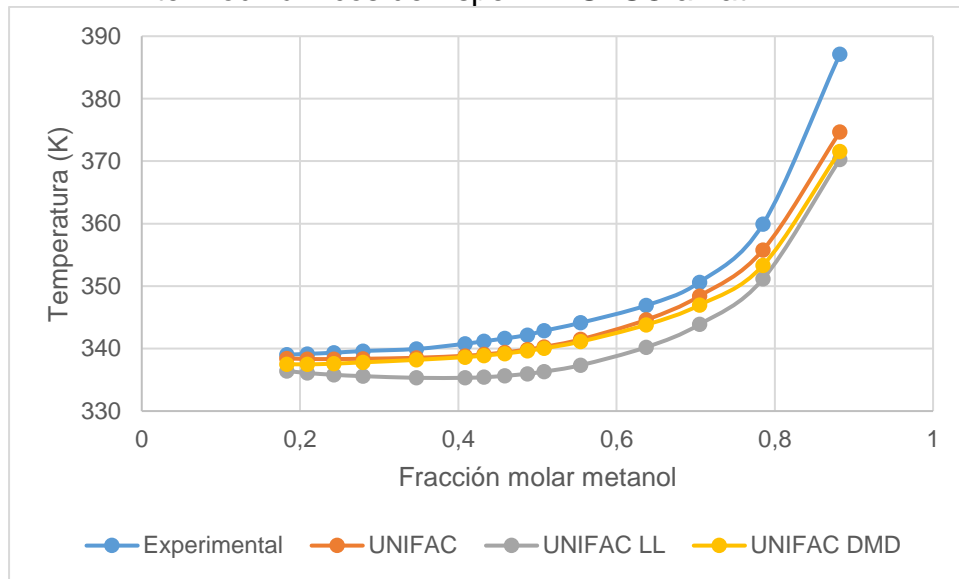
2.2.1 Equilibrio líquido – vapor (ELV). Para empezar, se realizó la comparación entre los equilibrios, líquido – vapor, encontrados en la literatura y los resultados de los equilibrios obtenidos por medio del simulador. Los sistemas a evaluar fueron: el sistema metanol – glicerol, metanol – metil oleato, glicerol – agua y metanol – agua⁵¹, debido a que estos sistemas son los que, actualmente, se encuentran mejor documentados en la literatura. Estos resultados comparativos se muestran en las gráficas 1, 2, 3 y 4.

⁵¹ OLIVEIRA, M.B., *et al.* Phase equilibria of ester + alcohol systems and their description with the Cubic-Plus-Association equation of state. En: Industrial Engineering and Chemical Research. 2010. Vol. 49, p. 3452-3458

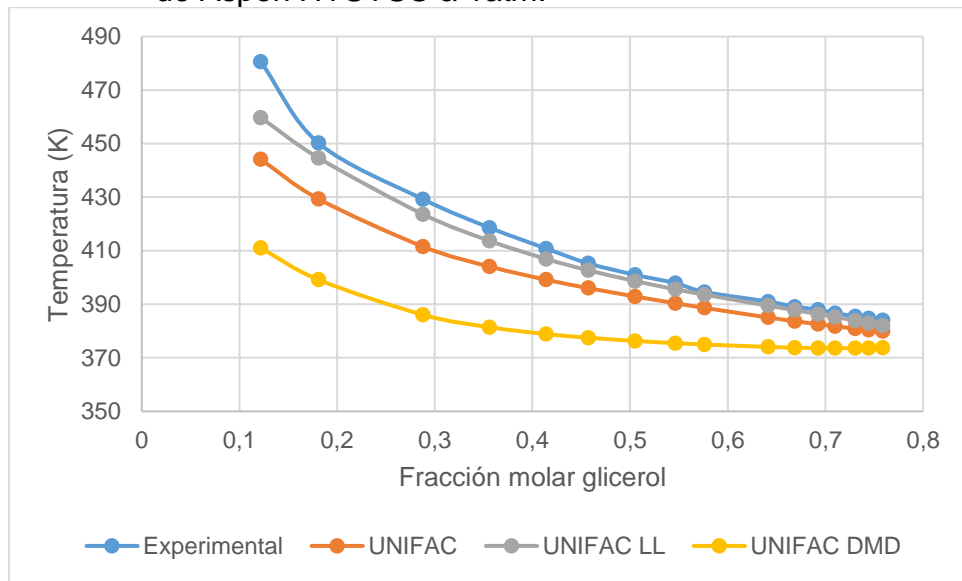
Gráfica 1. Diagramas ELV comparativos entre el equilibrio metanol – glicerol experimental y los resultados de los métodos termodinámicos de Aspen HYSYS® a 1atm.



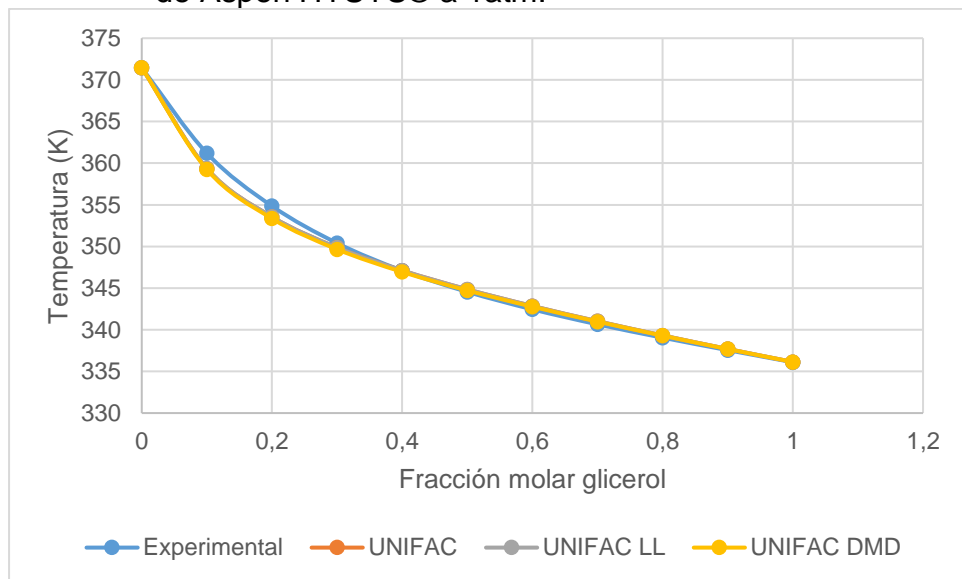
Gráfica 2. Diagramas ELV comparativos entre el equilibrio metanol – metil oleato experimental y los resultados de los métodos termodinámicos de Aspen HYSYS® a 1atm.



Gráfica 3. Diagramas ELV comparativos entre el equilibrio glicerol – agua experimental y los resultados de los métodos termodinámicos de Aspen HYSYS® a 1atm.



Gráfica 4. Diagramas ELV comparativos entre el equilibrio metanol – agua experimental y los resultados de los métodos termodinámicos de Aspen HYSYS® a 1atm.



Al observar cada una de las gráficas se evidencia que cada uno de los modelos termodinámicos tiene un comportamiento distinto al momento de evaluar cada equilibrio. Como se ve en la gráfica 1, el modelo UNIFAC DMD es el que menos representa al equilibrio metanol – glicerol, ya que hay un error de convergencia al usar este método en el simulador Aspen HYSYS®. Este error puede deberse a la forma en la que HYSYS realiza la solución de los parámetros termodinámicos del sistema. Ahora, si se observa la gráfica 2, se evidencia que el método que no muestra unos resultados favorables frente al equilibrio metanol – metil oleato, es UNIFAC LL. Esto puede deberse a la variación que hay en el cálculo de la parte combinatoria para la estimación del coeficiente de actividad de la mezcla, pues se observa que UNIFAC es el modelo que no posee una desviación tan grande.

Al observar el equilibrio glicerol – agua, gráfica 3, se evidencia que el método que describe mejor este comportamiento es el de UNIFAC LL, y el que tiene mayor variación respecto a los datos experimentales es el método UNIFAC DMD. Se evidencia entonces que UNIFAC LL describe, de una manera aproximada, el comportamiento real de una mezcla polar. Y se ratifica, según la gráfica 4, que para mezclas altamente polares los tres métodos describen perfectamente el equilibrio metanol – agua. Sin embargo, en la tabla 1, se presenta el porcentaje de desviación que tiene cada modelo respecto a los datos experimentales, así como también la desviación global de los resultados obtenidos. Esta desviación es calculada con la siguiente expresión:

Ecuación 1. Desviación estándar

$$\%DS = \frac{\sum_{i=1}^n \text{abs} \left(\frac{x_e - x_t}{x_t} \right)}{n} * 100$$

Donde x_e es el dato experimental reportado en la literatura, x_t es el dato obtenido en Aspen HYSYS® para los equilibrios líquido – vapor, que para este caso x_e y x_t son la temperatura de burbuja del sistema evaluado. Y n es el número de datos de cada estudio experimental reportado en la literatura. La desviación global se calcula como la sumatoria de la desviación de cada estudio dividido entre el número de estudios comparativos hechos, se define, entonces, por la siguiente expresión:

Ecuación 2. Desviación estándar global

$$\%DGS = \frac{\sum_{i=1}^n \%DS}{N} * 100$$

Cuadro 5. Desviación promedio de los sistemas evaluados para el equilibrio ELV

ELV	UNIFAC (%)	UNIFAC LL (%)	UNIFAC DMD (%)
Metanol- Glicerol	3.728	4.384	5.993
Metanol-M-oleato	0.757	1.816	0.999
Glicerol-Agua	2.549	0.888	6.816
Metanol-Agua	0.134	0.134	0.144
Desviación global ELV	1.792	1.805	3.488

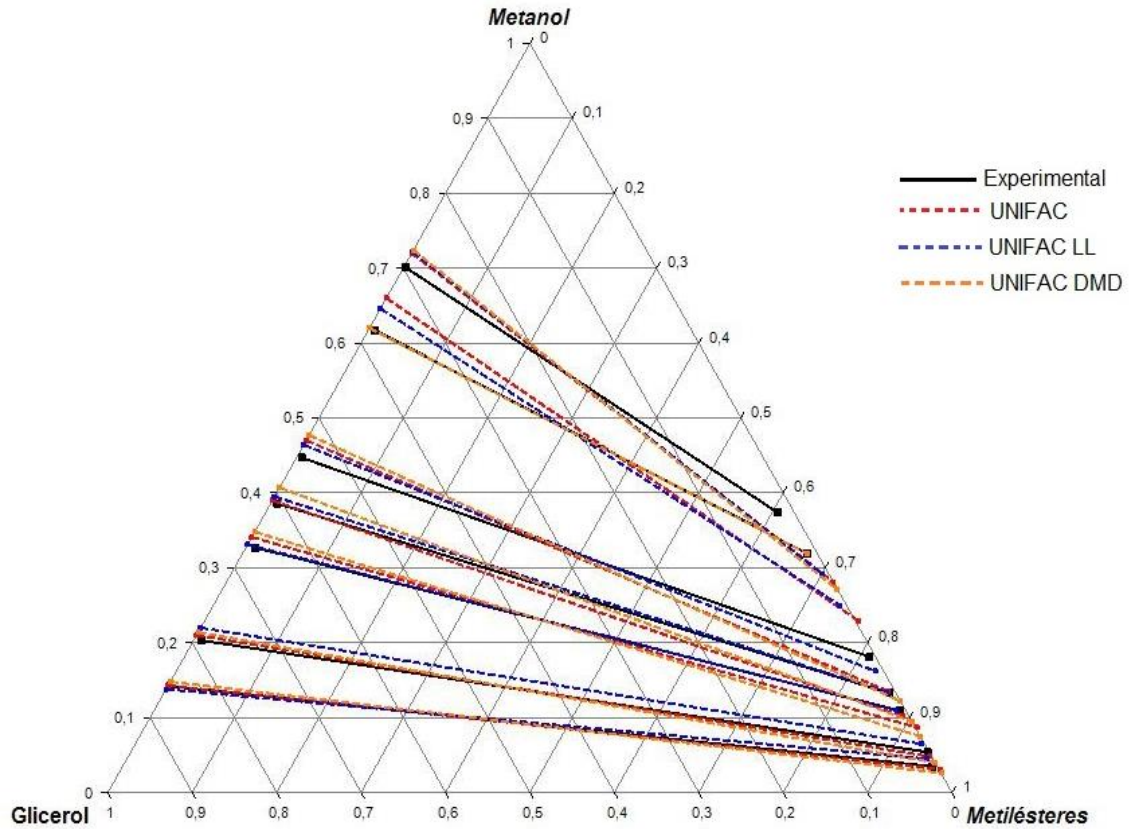
A partir de los datos mostrados en el cuadro 5, se observa que el método termodinámico con menor desviación es el de UNIFAC original, seguido del modelo UNIFAC LL que posee una desviación de 0.1% mayor respecto al modelo UNIFAC original. Por último, se observa que el método UNIFAC DMD tiene una desviación del 94.7% mayor respecto al modelo con menor desviación en los equilibrios ELV presentados. Sin embargo, a partir de este análisis ELV expuesto, aún no se puede seleccionar un modelo termodinámico apropiado, pues hace falta analizar el comportamiento del equilibrio líquido – líquido (ELL) presente en el sistema de producción de biodiesel.

2.2.2 Equilibrio líquido – líquido (ELL). A continuación, se presentan los análisis termodinámicos para los equilibrios líquido – líquido (ELL) de los sistemas metanol – metil oleato (metilésteres) – glicerol, y metanol – metil oleato (metilésteres) – agua. Para analizar el comportamiento de los sistemas anteriormente mencionados, se evaluaron cada uno de los equilibrios ELL variando la temperatura. En las gráficas 5 y 6 se puede observar el comportamiento de los modelos termodinámicos respecto a los datos experimentales reportados por Andreatta⁵², quien describe el comportamiento del sistema metanol – metil oleato – glicerol a distintas temperaturas. Y en las gráficas 7 y 8 se observa el comportamiento de los modelos termodinámicos respecto a los datos experimentales reportados por Lee⁵³, quien presenta los sistemas metanol – metil oleato – agua a distintas temperaturas.

⁵²ANDREATTA, Alfonsina E., *et al.* Phase Equilibria in Ternary Mixtures of Methyl Oleate, Glycerol, and Methanol. En: Industrial & Engineering Chemistry Research. 2008. Vol. 47, no. 15, p. 5157-5164

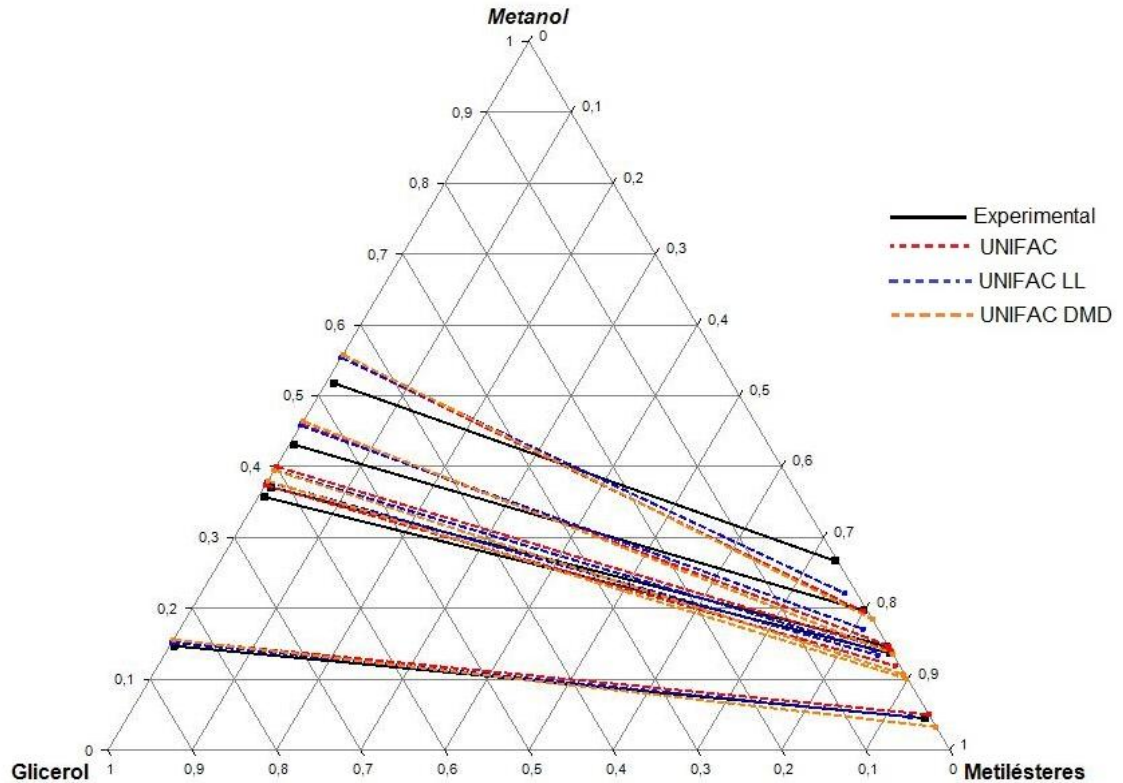
⁵³LEE, Ming-Jer; LO, Yuan-Chen y LIN, Ho-Mu. Liquid–liquid equilibria for mixtures containing water, methanol, fatty acid methyl esters, and glycerol. En: Fluid Phase Equilibria. 2010. Vol. 299, no. 2, p. 180-190

Gráfica 5. Diagramas ternarios ELL comparativos entre el equilibrio metil oleato - metanol – glicerol experimental y los resultados de los métodos termodinámicos de Aspen HYSYS® a 333K y a 1atm.



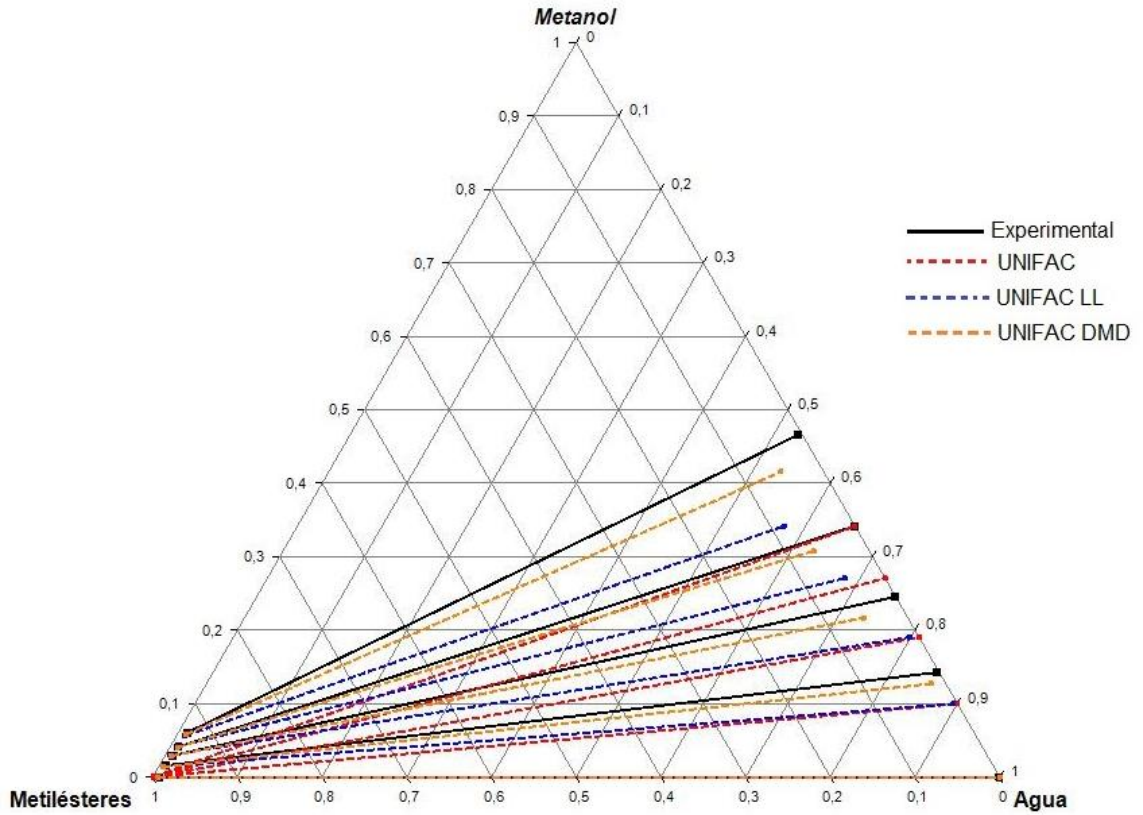
En la gráfica 5 se puede observar que cuando hay concentraciones bajas de metanol, los modelos UNIFAC y sus variaciones tienen un comportamiento similar al de los datos experimentales. Sin embargo, se observa que, al aumentar la concentración de metanol, los modelos termodinámicos se empiezan a desviar bastante de los datos experimentales. Se observa además en la gráfica 6 que al aumentar la temperatura del sistema los modelos UNIFAC y UNIFAC LL presentan una mayor precisión respecto a los valores obtenidos en la gráfica 5. En la tabla 2 se presenta la desviación de cada modelo estudiado para el sistema metanol – metil oleato (metilésteres) – glicerol, comparado con los datos experimentales, y se observa que el método que presenta menor desviación es el modelo UNIFAC LL.

Gráfica 6. Diagramas ternarios ELL comparativos entre el equilibrio metil oleato – metanol – glicerol experimental y los resultados de los métodos termodinámicos de Aspen HYSYS® a 353K y a 1atm.

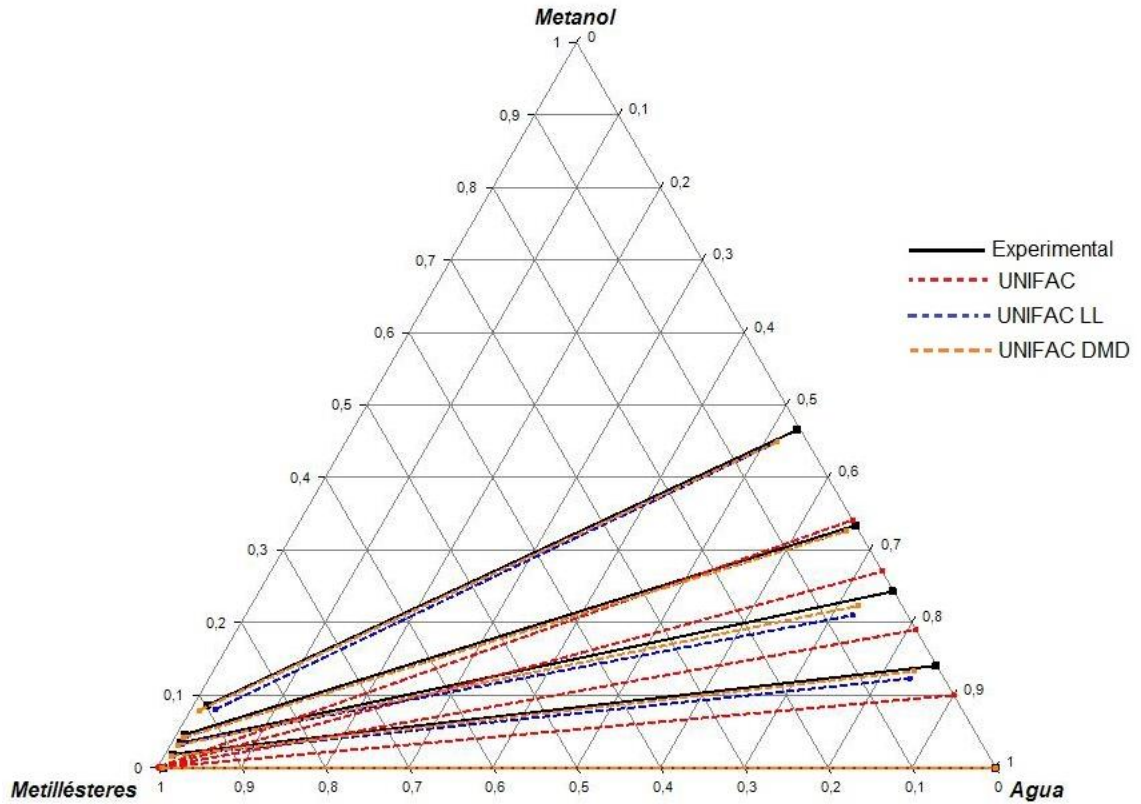


En la gráfica 7 se observa el comportamiento del sistema metanol – metil oleato (metilésteres) – agua. Se evidencia, entonces, que hay una buena precisión del modelo UNIFAC DMD; seguido del modelo UNIFAC LL. El método original de UNIFAC presenta una desviación muy grande debido a que no representa adecuadamente el comportamiento de la fase rica en el metiléster. Este mismo comportamiento se describe en la gráfica 8 el modelo UNIFAC original no representa adecuadamente la región rica en metilésteres. En caso contrario el modelo UNIFAC LL, que se evidencia una precisión mayor a la descrita en la gráfica 7. Ahora, si se observa la tabla 2, se verá que, para el primer caso de estudio de este sistema a una temperatura de 308,2 K, el modelo con menor desviación es el UNIFAC DMD, y para el caso en el que la temperatura fue de 318,2 K se presenta que el modelo con menor desviación es el UNIFAC LL.

Gráfica 7. Diagramas ternarios ELL comparativos entre el equilibrio metil oleato - metanol – agua experimental y los resultados de los métodos termodinámicos de Aspen HYSYS® a 308,2K y a 1atm.



Gráfica 8. Diagramas ternarios ELL comparativos entre el equilibrio metil oleato - metanol – agua experimental y los resultados de los métodos termodinámicos de Aspen HYSYS® a 318,2K y a 1atm



Las desviaciones de los equilibrios analizados respecto a los datos experimentales fueron calculadas usando las ecuaciones 1 y 2, y se presentan en el cuadro 6. Se observa que, para el primer sistema analizado, metanol – metil oleato – glicerol, el modelo que presenta una menor desviación es el UNIFAC LL para las dos temperaturas evaluadas. Sin embargo, para el sistema metanol – metil oleato – agua a 308,2K el modelo que presenta menor desviación es UNIFAC DMD, pero a una temperatura de 318,2K el método UNIFAC LL es el que presenta mayor precisión respecto a los datos experimentales. Y de acuerdo con la desviación global del equilibrio ELL, la menor precisión la presenta el método UNIFAC LL.

Cuadro 6. Desviación promedio de los sistemas evaluados para el equilibrio ELL

ELL	UNIFAC (%)	UNIFAC LL (%)	UNIFAC DMD (%)
Metanol - M oleato – Glicerol a 333K	7.935	5.194	9.305
Metanol - M oleato – Glicerol a 353K	6.911	3.871	11.087
Metanol - M oleato – Agua a 308,2K	12.978	9.040	6.604
Metanol - M oleato – Agua a 318,2K	12.742	4.174	6.845
Desviación global ELL	10.141	5.570	8.460

En el cuadro 7 se muestra la desviación promedio global de los equilibrios ELV y ELL presentados en la comparación de los métodos termodinámicos frente a los datos experimentales encontrados en la literatura. Se observa que el método que presenta una menor desviación, frente a las otras variaciones de UNIFAC, es el modelo UNIFAC LL, que presenta una desviación del 3,69%. Por lo que el método seleccionado para modelar el proceso de producción de biodiesel es el modelo termodinámico UNIFAC LL.

Cuadro 7. Desviación promedio de los equilibrios analizados.

Equilibrios	UNIFAC (%)	UNIFAC LL (%)	UNIFAC DMD (%)
Desviación Global ELV	1.792	1.805	3.488
Desviación Global ELL	10.14	5.57	8.46
Desviación Global Promedio Equilibrios	5.967	3.688	5.974

El análisis del equilibrio ELLV no se toma en cuenta debido a la carencia de parámetros de contribución y a la falta de datos experimentales. Además que, debido a las grandes diferencias en las moléculas que interactúan entre sí, no se esperaría la formación de azeótropos⁵⁴.

Como se vio en la sección 1.6, el tratamiento de los ácidos grasos presentes en el aceite crudo de palma se hará por medio de una destilación al vacío. Y

⁵⁴ CERÓN, Annie Alexandra. Evaluación Experimental de la Producción de Biodiesel por Destilación Reactiva. Trabajo de grado máster en ingeniería química. Manizales: Universidad Nacional de Colombia sede Manizales. Facultad de Ingeniería y Arquitectura. Programa de ingeniería química. 2010. 131 p.

teniendo en cuenta que el aceite de palma es, en su mayoría, un compuesto hidrocarbonado, se puede asumir que existen semejanzas con los hidrocarburos del crudo, por lo tanto, para el modelamiento de esta columna de destilación al vacío, se usará el modelo termodinámico de Peng Robinson, pues Gutiérrez y Texas⁵⁵ afirman que este modelo tiene buenos resultados en la simulación de una columna al vacío. Además se comparó la temperatura de ebullición, a condiciones de vacío, del principal ácido graso presente en el aceite de palma obtenido en HYSYS® y el reportado por Cermak, Roque y Kenar⁵⁶, comprobando que la predicción de las propiedades del aceite a una presión de vacío, tiene una diferencia del 2,1%.

⁵⁵ GUTIÉRREZ, Jesús y TEXAS, Ana. Análisis comparativo de datos reales contra la simulación mediante un software comercial por cambio del tipo de crudo en una planta combinada. Trabajo de grado ingeniero químico. México DF.: Universidad Nacional Autónoma de México. Facultad de estudios superiores. Programa ingeniería química. 2013. 190 p.

⁵⁶ INTECH. Distillation – Advances from Modeling to Applications, [en línea]. [Recuperado 15 agosto 2017]. Disponible en internet: <https://www.intechopen.com/books/distillation-advances-from-modeling-to-applications>

3. MODELAMIENTO Y SIMULACIÓN

3.1. DISEÑO DEL REACTOR

A continuación, se muestra los parámetros a tener en cuenta para el diseño del reactor de transesterificación para la producción de biodiesel. El tipo de reactor trabajado es un reactor PFR. Se selecciona trabajar con este debido a que en el estudio que presenta Zapata⁵⁷ determina que el reactor PFR posee un menor tiempo de residencia que un reactor CSTR, debido a que el volumen del reactor PFR es 1.5 veces más pequeño que el volumen de un CSTR, ya que las dimensiones de diámetro y longitud del reactor PFR están consideradas para un régimen turbulento y unas especificaciones determinadas para una conversión dada, esto se verá más adelante.

3.1.1 Cinética de reacción. En el estudio presentado por Cheng Sit Foon y colaboradores⁵⁸, establecen que para una conversión del aceite de palma superior al 99% es necesario tener una concentración de catalizador NaOH del 0.125 mol/kg-aceite y una relación alcohol – aceite de 10:1 a 60°C. Teniendo en cuenta estos parámetros, la cinética de la reacción que presentan es la que se muestra en la ecuación 3.

Ecuación 3. Cinética de reacción de transesterificación

$$-r = \frac{dC_{tg}}{dt} = kC_{tg}C_{MeOH}$$

Fuente: Cheng Sit Foon, *et al.* Kinetics Study on Transesterification of Palm Oil. En: JOURNAL OF OIL PALM RESEARCH. 2004. Vol. 2, no. 16, p. 19-29

Cheng Sit Foon y colaboradores⁵⁹ determinan, entonces, que la reacción es completamente irreversible, debido a que a las condiciones en exceso de metanol hace que sea despreciable la reacción inversa. Asimismo, es despreciable el contenido de diglicéridos y monoglicéridos consecuentes al mecanismo de reacción, pues presentan que la conversión de estos es muy baja respecto a la transformación de los triglicéridos, por lo que la ecuación 3 está en función de la concentración de triglicéridos del aceite de palma y la concentración del metanol usado. Es de aclarar que la reacción de transesterificación es

⁵⁷ ZAPATA, Carlos David *et al.* Producción de biodiesel a partir de aceite crudo de palma: 1. Diseño y simulación de dos procesos continuos. En: DYNA. 2007, .vol. 74, no. 151, p. 71-82

⁵⁸ Cheng Sit Foon, *et al.* Kinetics Study on Transesterification of Palm Oil. En: JOURNAL OF OIL PALM RESEARCH. 2004. Vol. 2, no. 16, p. 19-29

⁵⁹ Ibid. p. 23

heterogénea, debido a que existe una interface líquido-líquido entre el metanol y los triglicéridos.

En el cuadro 8 se muestra los parámetros de Arrhenius y la energía de activación determinada en el estudio realizado por Cheng Sit Foon y colaboradores⁶⁰.

Cuadro 8. Parámetros para la constante de velocidad.

A [L/mol s]	Ea [kJ/kmol]
9,1534x10 ⁶	60701

3.1.2 Volumen del reactor PFR. Partiendo de la ecuación 4 se establece el balance molar para un reactor PFR. Por lo que la ecuación 5 presenta dicho balance en función del triglicérido.

Ecuación 4. Balance general

$$E - S + G = A$$

Ecuación 5. Balance molar para reactor PFR

$$F_{tg}|_V - F_{tg}|_{V+\Delta V} + r\Delta V = 0$$

Aplicando el límite de la variación del volumen cuando tiende a cero y resolviéndolo, la ecuación de diseño para un reactor PFR queda de la siguiente manera:

Ecuación 6. Ecuación de diseño reactor PFR

$$\frac{dF_{tg}}{dV} = r_{tg}$$

Al resolver la ecuación 6 en términos de la conversión del triglicérido e igualando el término por la ecuación 3 la expresión queda como se muestra a continuación:

Ecuación 7. Ecuación de diseño en términos de la conversión.

$$F_{tgo} \frac{dX_{tg}}{dV} = kC_{tg}C_{MeOH}$$

De esta expresión interesa conocer el volumen del reactor PFR. Por lo que al resolverla el volumen queda en función de la conversión.

Ecuación 8. Volumen del reactor PFR

$$V = \frac{\dot{V}_o^2}{3KF_{tgo}} \int_0^{x_1} \frac{dx_{tg}}{(1-x_{tg})\left(\frac{\theta_{MeOH}}{3} - x_{tg}\right)}$$

⁶⁰ Ibid. p. 27

3.1.3 Longitud y diámetro del reactor PFR. Otro de los parámetros de diseño que hay que tener en cuenta para la especificación del reactor en HYSYS, es la longitud o el diámetro del reactor. Por lo tanto, es necesario conocer esta longitud a partir de la correlación dada por Sauer y compañía⁶¹, que dicen que la relación longitud y diámetro del reactor PFR debe ser mayor a 30 ($L/D > 30$), esto para asegurar que dentro del reactor exista un flujo turbulento, y que, en consecuencia, mejore el contacto íntimo entre los reactivos.

Por lo tanto, es necesario establecer una ecuación que permita relacionar el régimen del flujo, la longitud y el diámetro. Por lo que se hace uso de la siguiente expresión.

Ecuación 9. Expresión de Reynolds

$$Re = \frac{4\dot{V}_o}{\pi Dv}$$

En donde el número de Reynolds debe ser mayor o igual a 4000 para que el flujo sea turbulento⁶². En la ecuación 9 se define el diámetro necesario para especificar el reactor PFR en el software Aspen HYSYS®

3.2 DISEÑO BÁSICO DE UNA COLUMNA DE DESTILACIÓN REACTIVA

Cardona y Pisanrenko definen la destilación reactiva como “Un proceso donde, simultáneamente y de manera conjunta, en el interior de un mismo aparato, junto con la transformación química, ocurre una separación de la mezcla reaccionante formada y un retiro selectivo de los productos objetivo. De tal manera, el proceso simultáneo no significa simplemente la presencia de un aparato de transformación y la separación de la mezcla formada, sino la realización conjunta de los procesos especificados con una sinergia determinada”⁶³. Por lo que se convierte en una tecnología atractiva por el hecho de reducir el consumo energético, si se compara con las unidades de reacción y separación convencional⁶⁴. Mesa y Vargas⁶⁵ en su trabajo de grado presentan una

⁶¹ SAUER, Jorg, *et al.* Chemical reactor types. En: Ullmann's academy. 2015., p. 1-2.

⁶² Ibid. p. 2

⁶³ CARDONA, C.A., y PISARENKO, Y. Análisis y diseño de la destilación reactiva (I). Su naturaleza como proceso simultáneo reacción-separación. En: IQ. 126-130

⁶⁴ KISS, Anton Alexandru. Process Intensification Technologies for Biodiesel Production: Reactive Separation Processes. 1st ed. Cham: Springer, 2014.

⁶⁵ MESA, Johan y VARGAS, Mario. Diseño Básico de una Columna de Destilación del Tipo Reacción-Separación para la Obtención de Biodiesel Aplicando el Modelo de Equilibrio. Trabajo de grado Ingeniero Químico. Bogotá

metodología para el diseño de una columna básica de destilación reactiva para la producción de biodiesel a partir del aceite de palma en donde presentan lo siguiente:

3.2.1 Término del elemento. Este concepto hace referencia al elemento químico de un compuesto que puede disminuir los grados de libertad de una mezcla en la que ocurre una reacción química. Al aplicar este concepto en la reacción de transesterificación del aceite de palma y el metanol, permite hacer el modelamiento más sencillo, pues la solución no se representa en una solución tridimensional, sino que se representa en un espacio bidimensional.

3.2.2 Metodología de solución de una columna de destilación reactiva controlada por la cinética. La metodología seleccionada para el diseño de una columna de destilación reactiva controlada por la cinética es el expuesto por Buzad y Doherty⁶⁶. La cual parte de un algoritmo para solucionar las siguientes expresiones:

Ecuación 10. Balance global por componente.

$$x_{F,i} - \frac{D/B}{D/B+1} x_{D,i} - \frac{1}{D/B+1} x_{B,i} + Da \sum_{j=1}^{N_T} \frac{x_{meOH} x_{TG} \bar{v}_m^{ref2}}{\bar{v}_m^2} k_f^{ref} = 0$$

Fuente: BUZAD G. y DOHERTY M. F. Design of Three Component Kinetically Controlled Reactive Distillation Columns Using Fixed Point Methods. En: Chemical Engineering Science. 1994. Vol. 49., no. 12., p., 1947-1963.

Ecuación 11. Relación destilado fondos

$$\frac{D}{B} = \frac{(x_{B,i} - x_{F,i}) - (x_{B,j} - x_{F,j})}{(x_{F,i} - x_{D,i}) - (x_{F,j} - x_{D,j})}$$

Fuente: BUZAD G. y DOHERTY M. F. Design of Three Component Kinetically Controlled Reactive Distillation Columns Using Fixed Point Methods. En: Chemical Engineering Science. 1994. Vol. 49., no. 12., p., 1947-1963.

La ecuación 10 y 11 son expresiones que se obtienen de realizar un balance por componente de materia para toda la columna de destilación reactiva. Seguidamente, se realiza un balance de materia en la zona de rectificación.

D.C.: Fundación Universidad de América. Facultad de ingenierías. Programa de Ingeniería Química. 2013. 216 p.

⁶⁶ BUZAD G. y DOHERTY M. F. Design of Three Component Kinetically Controlled Reactive Distillation Columns Using Fixed Point Methods. En: Chemical Engineering Science. 1994. Vol. 49., no. 12., p., 1947-1963.

Ecuación 12. Balance obtenido en la zona de rectificación

$$y_{n+1,i} - \frac{1}{r+1} x_{D,i} - \frac{r}{r+1} x_{n,i} + \frac{F}{V_{n+1}} Da \sum_{j=1}^n \frac{x_{meOH}^{xTG} \bar{v}_m^{ref2}}{\bar{v}_m^2 k_f^{ref}} k_f = 0$$

Fuente: BUZAD G. y DOHERTY M. F. Design of Three Component Kinetically Controlled Reactive Distillation Columns Using Fixed Point Methods. En: Chemical Engineering Science. 1994. Vol. 49., no. 12., p., 1947-1963.

Ecuación 13. Relación obtenida en la zona de rectificación

$$\frac{F}{V_{n+1}} = \frac{1+B/D}{1+r} = \frac{1+B/D}{s}$$

Fuente: BUZAD G. y DOHERTY M. F. Design of Three Component Kinetically Controlled Reactive Distillation Columns Using Fixed Point Methods. En: Chemical Engineering Science. 1994. Vol. 49., no. 12., p., 1947-1963.

A continuación, se presentan las ecuaciones obtenidas de realizar un balance de masa en la zona de agotamiento.

Ecuación 14. Balance en la zona de agotamiento

$$x_{m,i} - \frac{s}{s+1} y_{m-1,i} - \frac{1}{s+1} x_{B,i} + \frac{F}{L_m} Da \sum_{j=1}^{m-1} \frac{x_{meOH}^{xTG} \bar{v}_m^{ref2}}{\bar{v}_m^2 k_f^{ref}} k_f = 0$$

Fuente: BUZAD G. y DOHERTY M. F. Design of Three Component Kinetically Controlled Reactive Distillation Columns Using Fixed Point Methods. En: Chemical Engineering Science. 1994. Vol. 49., no. 12., p., 1947-1963.

Ecuación 15. Relación zona de agotamiento

$$x_{m,i} - \frac{s}{s+1} y_{m-1,i} - \frac{1}{s+1} x_{B,i} + \frac{F}{L_m} Da \sum_{j=1}^{m-1} \frac{x_{meOH}^{xTG} \bar{v}_m^{ref2}}{\bar{v}_m^2 k_f^{ref}} k_f = 0$$

Fuente: BUZAD G. y DOHERTY M. F. Design of Three Component Kinetically Controlled Reactive Distillation Columns Using Fixed Point Methods. En: Chemical Engineering Science. 1994. Vol. 49., no. 12., p., 1947-1963.

Por último, se realiza un balance de energía global, en donde se asume que el desbordamiento molar es constante, se obtiene que la energía depende de la relación del destilado y los fondos, por lo tanto, se expresa

Ecuación 16. Balance de energía en la columna de destilación reactiva

$$\frac{D}{B} = \frac{s+1-q}{r+q}$$

Fuente: BUZAD G. y DOHERTY M. F. Design of Three Component Kinetically Controlled Reactive Distillation Columns Using Fixed Point Methods. En: Chemical Engineering Science. 1994. Vol. 49., no. 12., p., 1947-1963.

Estas expresiones mostradas de manera rápida, son las que se resuelven para el diseño de una columna de destilación reactiva. En el trabajo de grado de Mesa y Vargas⁶⁷ desarrollan el algoritmo planteado por Buzad y Doherty⁶⁸ para el sistema de la reacción de transesterificación. Si se desea ver con mayor detalle los balances correspondientes a las ecuaciones 10 a 16 dirigirse al trabajo de grado referenciado.

3.3 SIMULACIÓN

Se simuló la producción de biodiesel convencional y por destilación reactiva mediante el software Aspen HYSYS® usando como método de producción la transesterificación vía catálisis básica.

Se consideró la capacidad de la planta de acuerdo con el promedio de biodiesel producido anualmente en Colombia, que según FedeBiocombustibles es de 36,000 Ton/año por cada planta instalada en el país⁶⁹.

3.3.1 Componentes. Las materias primas consideradas fueron metanol y aceite de palma refinado. El aceite se presenta como una mezcla de distintos triglicéridos, como se veía en el cuadro 1 del capítulo 1. Sin embargo, Gutiérrez, Sánchez y Cardona⁷⁰ realizan una simplificación acertada, considerando que el 85% en peso equivale a la tripalmitina, como triglicérido principal del aceite de palma, y el 15% equivale al ácido palmítico. Esta relación corresponde a las composiciones citadas en Rincón y Martínez⁷¹.

3.3.2 Simulación del proceso convencional de producción de biodiesel. El esquema convencional se basa en la figura 2 mostrada en el capítulo 1. Los resultados de las condiciones de operación se encuentran en la tabla A1 del ANEXO A. En la figura 3 se muestra la simulación del proceso convencional de biodiesel con cada una de las etapas que se describen en la continuación.

⁶⁷MESA. Op. Cit., p. 167

⁶⁸BUZAD. Op. Cit., p. 1950

⁶⁹ FEDERACIÓN NACIONAL DE BIOCMBUSTIBLES DE COLOMBIA. Estadística información general biodiesel, [en línea]. [Revisado 7 Octubre 2017]. Disponible en internet: http://www.fedebiocombustibles.com/v3/estadistica-mostrar_info-titulo-Biodiesel.htm

⁷⁰GUTIERREZ, L.F., SANCHEZ, O.J., y CARDONA, C.A. Process integration possibilities for biodiesel production from palm oil using ethanol obtained from lignocellulosic residues of palm oil industry. En: Bio. Tech., Vol. 100., no. 3., p. 1227-1237.

⁷¹RINCÓN, Milena y MARTÍNEZ, Mauricio. Análisis de las Propiedades del Aceite de Palma en el Desarrollo de su Industria. En: PALMAS. 2009. Vol. 30, no. 2, p. 11-24.

3.3.2.1 Pretratamiento de ácidos grasos. Debido a que el aceite de palma contiene en su composición un porcentaje de ácido del 3.8%, es necesario realizar un tratamiento a estos ácidos para evitar posteriores problemas en la separación del biodiesel. La sección de tratamiento de los ácidos grasos libres (AGL's) se realiza mediante una torre de destilación al vacío. Esto se hace para evitar la descomposición térmica del aceite, la cual se encuentra a temperaturas de 250°C⁷². Otra razón para llevar a cabo esta unidad es la pureza con la que se obtiene el ácido graso, que posteriormente podría ser un producto dirigido a la industria oleoquímica y alimenticia⁷³.

Para la simulación de esta torre de destilación al vacío, primero se realiza una columna de destilación por métodos cortos, esto para hallar los platos teóricos, plato de alimentación y especificaciones en las composiciones. Para el diseño de una columna de destilación rigurosa, se especificó una presión de 2 kPa, una relación de reflujo de 0.9 y una composición molar en el destilado de 1. El número de etapas teóricas es de 6 y en la etapa 5 se alimenta el aceite de palma. El destilado pasa por una bomba que lo lleva a presión atmosférica y después pasa por un condensador que reduce la temperatura para ser almacenado y vendido. La corriente de fondos, rica en el triglicérido, sale a una temperatura de 233°C y se lleva a un condensador que reduce la temperatura de la corriente a 83.85°C.

3.3.2.2 Reacción. La corriente de triglicérido que sale del condensador se mezcla con una corriente que lleva una composición molar de 0.9906 de metanol y 0.0094 de NaOH. Esta corriente mezclada posee una temperatura de 60°C, temperatura a la cual se lleva la reacción en el reactor PFR. Resolviendo la ecuación 8 se encuentra que el volumen del reactor a especificar en el simulador, para una conversión mayor al 99%, es de 1.69m³, y al resolver la expresión 9 junto con las restricciones planteadas, se obtiene un diámetro de 0.4162m. EL reactor PFR se trabaja de manera isotérmica, esto para asegurar que la corriente de salida tenga una temperatura de 60°C. La presión de operación es de 140kPa y el reactor posee una caída de presión de 10kPa.

3.3.2.3 Separación y purificación del biodiesel. La corriente de salida del reactor se lleva directamente a una torre de destilación, en donde se lleva a cabo la separación del metanol que no reaccionó. Se obtiene una recuperación de metanol en el destilado del 93% con una relación de reflujo de 1.5. El 7% restante se va a fondos junto con la mezcla de biodiesel y glicerol. El número de etapas teóricas es de 4 y la alimentación entra en la etapa 3 de la columna. El

⁷²ZHANG, Y., *et al.* Biodiesel production from waste cooking oil: 1. Process design and technological assessment. En: Bioresource technology. 2002. Vol. 89., no. 2003., p. 1-16.

⁷³ONG, KIENG-YOO, y YEN-MAY. Oleoquímicos derivados de los aceites de palma y palmiste. En: Revista palmas. 1999. Vol. 11., no. 2., p. 37-54.

metanol que sale por destilados es nuevamente recirculado y se mezcla con una corriente de reposición de metanol.

La corriente de fondos se lleva a una temperatura de 47°C y entra a una torre de extracción líquido-líquido para la purificación del biodiesel. Esta torre se especificó con 5 etapas. Se especificó una relación de solvente (agua) – alimento de 6, para obtener una composición de 97.5% en peso de biodiesel.

3.3.2.4 Recuperación y purificación de la glicerina. La corriente de fondos de la torre de extracción se mezcla con una corriente de ácido sulfúrico al 98% en peso, enseguida se lleva esta mezcla a un reactor en donde se lleva a cabo la neutralización del catalizador NaOH. Como producto de esta neutralización se obtiene sulfato de sodio (Na_2SO_4) que después es separado en un separador sólido-líquido, obteniendo una composición molar de 1. Este subproducto puede ser comercializado a industrias que producen vidrio, productos de aseo y productos terapéuticos⁷⁴. La corriente líquida que sale del separador, entra a un tanque flash, en donde se separa la glicerina, el agua y trazas de metanol, correspondiente al 7% que no se pudo recuperar en la sección de separación y purificación de biodiesel. La separación se lleva a cabo a una temperatura de 169°C y a presión atmosférica. La glicerina obtenida tiene una pureza del 95%, ideal para ser comercializada a la industria oleoquímica, farmacéutica y alimenticia.

3.3.2.5 Especificaciones del biodiesel obtenido por el proceso convencional. Las especificaciones del biodiesel simulado se muestran en el cuadro 9, en la cual se evidencia las propiedades que debe tener el biodiesel de acuerdo al estándar ASTM D 6751⁷⁵. Las propiedades comparadas se obtuvieron de acuerdo a lo modelado y simulado en Aspen HYSYS®. Estas propiedades están disponibles en la opción de propiedades de cada una de las corrientes. Al observar el cuadro 9 se evidencia que la única propiedad que no cumple con el valor mínimo requerido es el valor de la viscosidad.

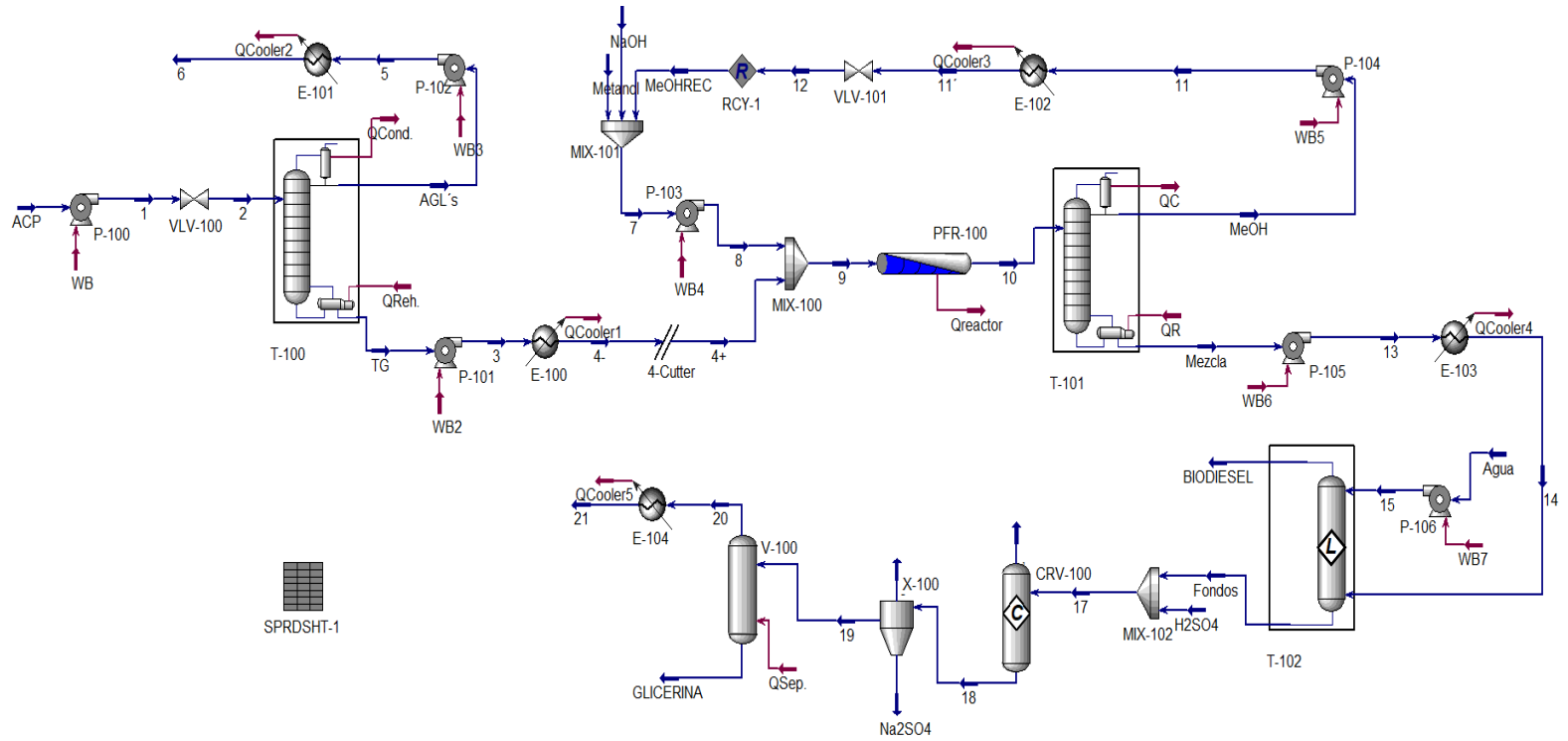
⁷⁴ PUBCHEM OPEN CHEMISTRY DATABASE. Sodium sulfate, [en línea]. [Revisado el 8 Octubre 2017]. Disponible en internet en: https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/sodium_sulfate#section=Top

⁷⁵ ASTM INTERNATIONAL ESTÁNDAR WORLDWIDE. ASTM D 6751, [en línea]. [Revisado el 8 Octubre 2017]. Disponible en internet en: https://www.astm.org/SNEWS/SPANISH/SPJF09/nelson_spjf09.html

Cuadro 9. Especificaciones del biodiesel obtenido

Propiedad	Unidad	Valor obtenido	Límites		Estándar/norma
			Mín.	Máx.	
Contenido de alquilésteres	%wt	97.5	96.5	-	EN 14214
Contenido de Na	mg/kg	0	-	5	EN 14214
Contenido de agua	%vol	0.04	-	0.05	ASTM D 6751
Viscosidad cinemática a 40°C	mm ² /s	1.5	1.9	6	ASTM D 6751
Contenido de metanol	%wt	0	-	0.2	EN 14214
Densidad a 15°C	kg/m ³	872	860	900	EN 14214

Figura 5.Proceso de producción de biodiesel convencional



3.3.3 Simulación del proceso de producción de biodiesel por destilación reactiva. El esquema de producción de biodiesel por destilación reactiva se basa en la figura 3 mostrada en el capítulo 1. Los resultados de cada una de las corrientes y sus condiciones de operación se encuentra en la tabla A2 del ANEXO A. En la figura 4 se muestra la simulación del proceso de producción de biodiesel por destilación reactiva. Debido a que posteriormente se realizará un análisis de exergía por distribución de cargas y un análisis termoeconómico, los esquemas diseñados deben contener las mismas cargas energéticas (misma cantidad de intercambiadores y bombas) y las mismas composiciones en cada una de las corrientes simuladas en Aspen HYSY®, de tal manera que para este proceso de producción se mantienen las mismas especificaciones del proceso convencional de biodiesel, en cuanto al pretratamiento de los ácidos grasos, purificación del biodiesel, la neutralización del NaOH y purificación de la glicerina es igual al del proceso convencional. La variación tecnológica está en la unidad de reacción del aceite de palma y la separación del metanol.

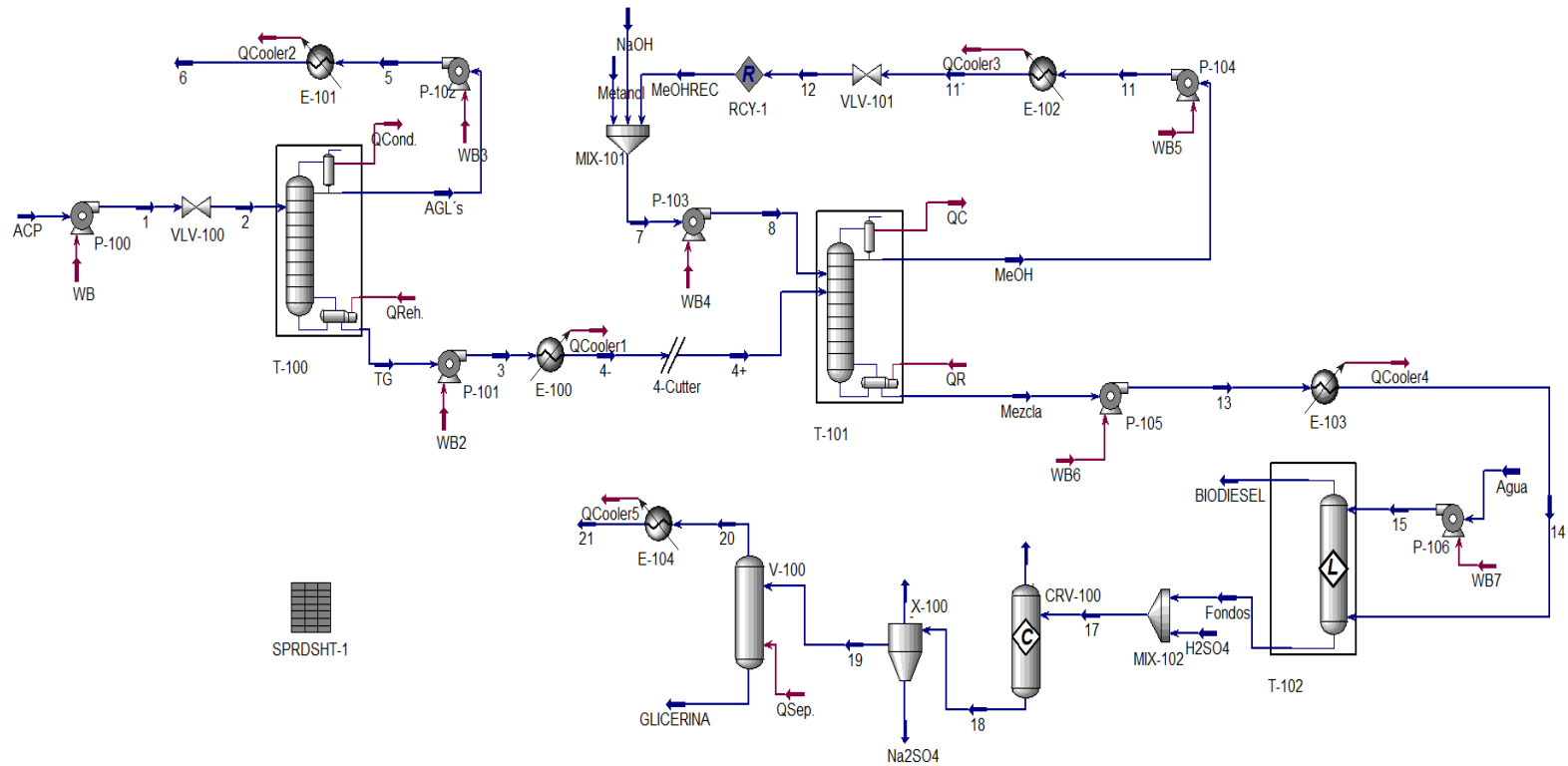
Por lo tanto, para la simulación de la columna de destilación reactiva se especificó una columna de 30 etapas teóricas, con una relación de reflujo molar de 2 y una recuperación del metanol del 93%. La zona de reacción, identificada por Cerón⁷⁶ y Mesa⁷⁷ en su estudio del diseño básico de una columna de destilación reactiva, se encuentra ubicada entre las etapas 15 y 28, en donde la alimentación de los triglicéridos es en la etapa 15 y la alimentación de la mezcla metanol – NaOH es en la etapa 28.

3.3.3.1 Especificaciones del biodiesel obtenido por el proceso de destilación reactiva. Las especificaciones del biodiesel simulado para el proceso por destilación reactiva fueron las mismas mostradas en el cuadro 9, esto debido a que las condiciones de simulación para este proceso, fueron las mismas al del proceso convencional.

⁷⁶ CERÓN, Annie Alexandra. Evaluación Experimental de la Producción de Biodiesel por Destilación Reactiva. Trabajo de grado máster en ingeniería química. Manizales: Universidad Nacional de Colombia sede Manizales. Facultad de Ingeniería y Arquitectura. Programa de ingeniería química. 2010. 131 p.

⁷⁷MESA. Op. Cit., p. 175

Figura 6. Proceso de producción de biodiesel convencional



4. ESTUDIO EXERGÉTICO

4.1. EXERGÍA

Cuando se habla de exergía se habla del trabajo máximo teórico que puede ser obtenido en un sistema global, cuando las condiciones de operación del sistema y las condiciones ambientales alcanzan el equilibrio⁷⁸. Por lo tanto, el término de exergía es una medida cuantitativa del trabajo disponible que existe en la energía de un proceso, pero que a causa de la baja calidad que posee esta energía, no se puede aprovechar toda la disponibilidad presente. A esto último se le conoce como las imperfecciones o irreversibilidades termodinámicas, que son de gran interés estimarlas para encontrar los puntos de mayor irreversibilidad en el sistema, ya que pueden ser corregidas de tal manera que presenten una disminución en su imperfección.

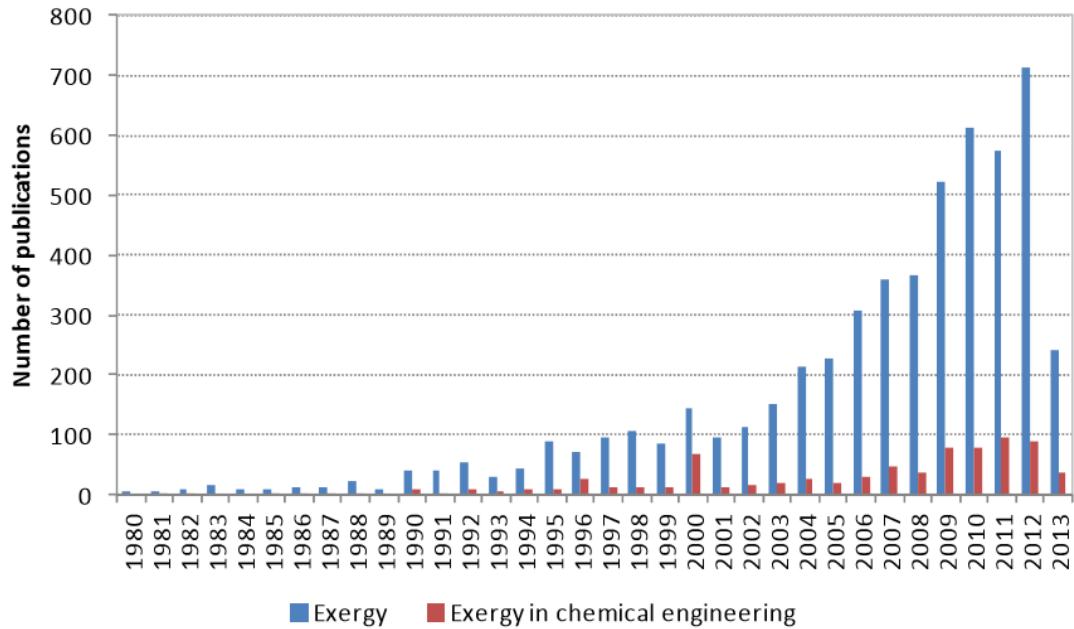
4.1.1 La exergía en la ingeniería química. En la figura 5 se muestra la evolución a través de los años del número total de publicaciones que tiene como tema principal la exergía. Incluyendo estudios exergéticos en el campo de la ingeniería química. Se observa, entonces, que las publicaciones realizadas de exergía en la ingeniería química, es bastante pobre respecto al total de los estudios. Esto se puede contemplar en la figura 6, la cual muestra la distribución de las publicaciones realizadas, para el 2013, de exergía en distintas áreas. En donde se evidencia que el campo de la ingeniería química tiene el 14.7%.

Las industrias químicas pueden considerarse como un sector en el cual hay mayor destrucción de exergía, este hecho se debe a que al realizar transformaciones químicas hay una contribución extra a las irreversibilidades del sistema que está dada por la variación de exergía química en el proceso⁷⁹. Teniendo en cuenta esto, el área de la ingeniería química se podría encargar de minimizar la destrucción de exergía evaluando distintas rutas de reacción, o a partir del estudio técnico-exergético del sistema de reacción.

⁷⁸MORAN, Michael J., *et al.* Fundamentals of Engineering Thermodynamics, 8th Edition. 8th ed. New York: JW Wiley, 2014.

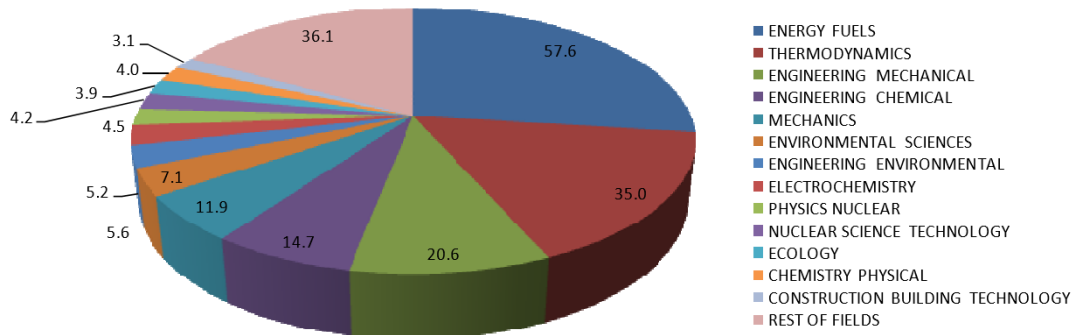
⁷⁹PATRICIA, Luis. Exergy as a Tool for Measurement Process Intensification in Chemical Engineering. En: Journal of Chemical Technology and Biotechnology. 2013. Vol. 88, no. 11, p 1951-1958.

Figura 7. Número de publicaciones de exergía a través de los años



Fuente: PATRICIA, Luis. Exergy as a Tool for Measurement Process Intensification in Chemical Engineering. En: Journal of Chemical Technology and Biotechnology.2013. Vol. 88, no. 11, p 1951-1958.

Figura 8.Distribución de publicaciones de exergía para el 2013.



Fuente: PATRICIA, Luis. Exergy as a Tool for Measurement Process Intensification in Chemical Engineering. En: Journal of Chemical Technology and Biotechnology.2013. Vol. 88, no. 11, p 1951-1958.

4.2. EXERGÍA FÍSICA

La exergía física puede definirse como la variación térmica y mecánica que experimenta una corriente de proceso al cambiar sus condiciones (temperatura y/o presión) cuando pasa por un equipo⁸⁰. Y se representa como sigue:

Ecuación 17. Contribuciones de la exergía física.

$$\dot{E}_{fi} = \dot{m}_i \left((h_i - h_0) - T_0(s_i - s_0) + gz_i + \frac{V_i^2}{2} \right)$$

Fuente: MORAN, Michael J., *et al.* Fundamentals of Engineering Thermodynamics, 8th Edition. 8th ed. New York: JW Wiley, 2014.

Donde h_0 , representa la entalpía de mezcla en el estado de referencia, h_i es la entalpía de mezcla en el estado en el cual se encuentre el proceso. s_i y s_0 , representan a la entropía de mezcla en el estado en el cual este el proceso y la entropía de mezcla en el estado de referencia, respectivamente. Y T_0 , es la temperatura en el estado de referencia. Los últimos dos términos representan a la exergía potencial y exergía cinética del proceso. Sin embargo, estos dos últimos términos no tienen una contribución relevante en el cálculo de la exergía física para el proceso estudiado. Por lo tanto, la expresión 17 queda de la siguiente manera:

Ecuación 18. Determinación de exergía física

$$\dot{E}_{fi} = \dot{m}_i ((h_i - h_0) - T_0(s_i - s_0))$$

Fuente: MORAN, Michael J., *et al.* Fundamentals of Engineering Thermodynamics, 8th Edition. 8th ed. New York: JW Wiley, 2014.

4.3. EXERGÍA QUÍMICA

El término de exergía química corresponde a los cambios en la composición química de la sustancia en una mezcla y a los cambios que se producen por transformación química de los reactantes⁸¹. Entonces, para mezclas líquidas la exergía se expresa de la siguiente manera.

⁸⁰LOZANO, M.A., y VALERO A. Methodology for calculating exergy in chemical process. En: The American Society of Mechanical Engineers., p. 77 – 86.

⁸¹SATO, Norio. Chemical Energy and Exergy. 1st ed. NL: Elsevier Science, 2004

Ecuación 19. Determinación de exergía química

$$\dot{E}_x = \sum_i n_i (e_{x,i} + RT_0 \ln|x_i|) = \sum_i n_i \bar{e}_{x,i}$$

Fuente:SATO, Norio. Chemical Energy and Exergy. 1st ed. NL: Elsevier Science, 2004

Donde el término n_i es el flujo molar del componente i , x_i es la fracción molar del componente i en la mezcla; $e_{x,i}$ es la exergía química molar del componente puro y $\bar{e}_{x,i}$ es la exergía química molar del componente en la mezcla.

Ahora, debido a que los compuestos presentes en la producción de biodiesel no se encuentran en tablas de exergía estándar, es necesario calcular la exergía del componente puro, para triglicéridos, metilésteres y el glicerol, con las siguientes expresiones ofrecidas por Szargut⁸².

Ecuación 20. Exergía química para combustibles líquidos

$$e_{x,i} = \beta LCV$$

Fuente:SZARGUT, Jan. Exergy method technical and ecological applications. 1st ed. WIT Press, 2005

El factor β es la relación de la exergía química de la fracción orgánica del combustible o biomasa. Este valor es calculado por las correlaciones estadísticas desarrolladas por Szargut y Styrylska⁸³.

Ecuación 21. Determinación del factor β

$$\beta = 1.0374 + 0.0159 \frac{H}{C} + 0.0567 \frac{O}{C}$$

Fuente:SZARGUT, Jan. Exergy method technical and ecological applications. 1st ed. WIT Press, 2005

En donde H, C y O son el porcentaje másico de cada elemento presente en los compuestos del aceite y el biodiesel. Según demuestra Velásquez⁸⁴ (2009), para hallar el valor calorífico inferior (LCV), se tiene la siguiente correlación:

⁸² SZARGUT, Jan. Exergy method technical and ecological applications. 1st ed. WIT Press, 2005

⁸³ SZARGUT, J. & STYRYLSKA. Aproximate evaluation of the exergy of fuels. Citado por SZARGUT, Jan. Exergy method technical and ecological applications. 2005. p.35

⁸⁴VELÁSQUEZ, H.I. *Avaliação Exergética e Exergo-Ambiental da Produção de Biocombustíveis*. Tesis de Doctorado en ingeniería mecánica. 2009. Escola politécnica da Usp. Sao Pablo, Brasil

Ecuación 22. Calculo del poder calorífico inferior

$$LCV = HCV - 0.0894(2442.3H)$$

Fuente: VELÁSQUEZ, H.I. *Avaliação Exergética e Exergo-Ambiental da Produção de Biocombustíveis*. Tesis de Doctorado en ingeniería mecánica. 2009. Escola politécnica da Usp. Sao Pablo, Brasil

Y de acuerdo con Channiwala y Parikh⁸⁵, al no haber contenido de azufre, nitrógeno y cenizas presentes en el aceite y el biodiesel, se puede determinar el valor calorífico superior (HCV) con la siguiente expresión:

Ecuación 23. Calculo del poder calorífico superior

$$HCV = 349.1C + 1178.3H - 103.4O$$

Fuente: CHANNIWALA, S. A., y PARIKH, P. P. A unified correlation for estimating HHV of solid, liquid and gaseous fuels. En: *Fuel* 2001. Vol. 81, no. 2002, p. 1051-1063.

4.4. EXERGÍA DE FLUJO

La exergía de flujo corresponde a la sumatoria de las exergías presentes en el sistema, es decir a la exergía química y la exergía física. Como se mencionó anteriormente, la exergía potencial ni cinética se tienen en cuenta, ya que su contribución no tiene una gran relevancia dentro del análisis exergético del proceso. La exergía de flujo se obtiene de la siguiente manera:

Ecuación 24. Exergía de flujo

$$\dot{E}^s = \dot{E}_f + \dot{E}_x$$

4.5. DESTRUCCIÓN DE EXERGÍA

Al realizar un balance exergético en un volumen de control abierto, se obtiene la siguiente expresión:

Ecuación 25. Balance de exergía a un volumen de control abierto

$$\frac{dE}{dt} = \sum_j \left(1 - \frac{T_o}{T_j}\right) \dot{Q}_j - \left(\dot{W} - P_o \frac{dV}{dt}\right) + \sum_{\text{entrada}} \dot{m}e_i^s - \sum_{\text{salida}} \dot{m}e_i^s - \dot{E}_d$$

Fuente: MORAN, Michael J., *et al.* *Fundamentals of Engineering Thermodynamics*, 8th Edition. 8th ed. New York: JW Wiley, 2014.

⁸⁵CHANNIWALA, S. A., y PARIKH, P. P. A unified correlation for estimating HHV of solid, liquid and gaseous fuels. En: *Fuel* 2001. Vol. 81, no. 2002, p. 1051-1063.

Debido a que el balance se realiza sobre un sistema de flujo estacionario, se tiene que $\frac{dE}{dt}$ y $\frac{dV}{dt}$ son igual a cero, por lo que el balance hecho en la ecuación 25 se reduce a:

Ecuación 26. Destrucción de exergía en un equipo

$$\dot{E}_{dj} = \sum_j \left(1 - \frac{T_o}{T_j}\right) \dot{Q}_j - \dot{W} + \sum_{ent} \dot{m}e_{fe} - \sum_{sal} \dot{m}e_{fs}$$

Fuente: MORAN, Michael J., et al. Fundamentals of Engineering Thermodynamics, 8th Edition. 8th ed. New York: JW Wiley, 2014.

Esta ecuación es de un gran interés porque en ella se encuentra la manera de evaluar las irreversibilidades del sistema. El término \dot{E}_{dj} , corresponde a las imperfecciones del sistema, que se denomina normalmente como destrucción de exergía.

4.6. EFICIENCIA EXERGÉTICA LOCAL

La eficiencia exergética está ideada para servir como una medida de aproximación a la operación reversible⁸⁶. Y se define por la siguiente expresión:

Ecuación 27. Eficiencia Exergética

$$\eta_j = 1 - \frac{\dot{E}_d^{ext} + \dot{E}_d^{int}}{\dot{E}^s} = 1 - \frac{\dot{E}_{dj}}{\dot{E}^s}$$

Fuente: SORIN, M., BONHIVERS, J.C. y PARIS, J. Exergy Efficiency and Conversion of Chemical Reactions. En: Energy Conversion and Management. 1998. Vol. 39, no. 16-18, p. 1863-1868

Esta eficiencia tiene en cuenta dos conceptos, uno es la exergía destruida externa \dot{E}_d^{ext} , que se constituye como las pérdidas hacia el ambiente, como por ejemplo pérdidas de calor, flujo de aguas residuales o emisiones de gases, y el otro es la exergía destruida interna \dot{E}_d^{int} , que se refiere a las irreversibilidades termodinámicas del sistema⁸⁷. Como resultado total, la suma de estas dos exergías destruidas es la procedente de la exergía destruida de la ecuación 26.

Por lo tanto, para calcular la eficiencia exergética de un equipo es necesario determinar los flujos de exergía y la destrucción de la misma. En una operación totalmente reversible el término de la exergía destruida es cero, por lo que se

⁸⁶ CENGEL, Yunus, y BOLES, Michael. Termodinámica. 6th ed. México: McGrawHill Education. 2012.

⁸⁷ SORIN, M.; LAMBERT, J. y PARIS, J. Exergy Flows Analysis in Chemical Reactors. En: CHEMICAL ENGINEERING RESEARCH AND DESIGN. 1998. Vol. 76, no. 3, p. 389-395

recupera toda la exergía suministrada al equipo u operación. Es decir, la cantidad de trabajo disponible es utilizada al 100%. Pero si toda la exergía de flujo que entra se pierde a causa de las irreversibilidades, la eficiencia será cero, pues la exergía destruida será igual a la suministrada, por lo que el trabajo disponible se pierde en la operación.

De acuerdo a la ecuación 27 presentada, se obtienen las siguientes expresiones para el cálculo de la eficiencia exergética en algunas de las unidades del proceso de producción de biodiesel.

Ecuación 28. Eficiencia Exergética de una bomba

$$\eta_{Bomba} = \frac{\dot{E}_{in} - \dot{E}_{out}}{\dot{W}_B}$$

Fuente: GHANNADZADEH, Ali. Exergetic balances and analysis in a Process Simulator: A way to enhance Process Energy Integration. 2013.

La eficiencia para las columnas de destilación se obtiene según el método reportado por Demirel⁸⁸:

Ecuación 29. Eficiencia Exergética de una bomba

$$n_{Columna\ destilación} = \frac{\dot{W}_{min}}{\dot{E}_d + \dot{W}_{min}}$$

Fuente: DEMIREL, Yaşar. Thermodynamic Analysis of Separation Systems. En: SEPARATION SCIENCE AND TECHNOLOGY. 2004. Vol. 39, no. 16, p. 3897-3942

Donde el trabajo mínimo, \dot{W}_{min} , se refiere a la diferencia de las exergías de flujo que entran y salen de la columna de destilación.

4.7. DISTRIBUCIÓN DE CARGAS DE EXERGÍA

Este nuevo método presentado por Sorin y Brodyansky⁸⁹, representa un nuevo criterio termodinámico para determinar el desempeño global de un proceso, pues la expresión dada en la ecuación 27 no determina adecuadamente la eficiencia de las exergías de flujo de un proceso químico, debido a que este tipo de eficiencia local no tiene en cuenta el consumo de exergía que se da en cada una de las unidades de un proceso químico.

⁸⁸ DEMIREL, Y. Thermodynamic Analysis of Separation Systems. En: SEPARATION SCIENCE AND TECHNOLOGY. 2004. Vol. 39, no. 16, p. 3897-3942

⁸⁹ SORIN, M. V., y BRODYANSKY, V. M. A method for thermodynamic optimization—I. Theory and application to an ammonia-synthesis plant. En: ENERGY. 1992. Vol. 17, no. 11, p. 1019-1031

Se define entonces, en la ecuación 30, una expresión que integra la eficiencia local de cada operación en el proceso, las pérdidas de exergía y la transformación de esta.

Ecuación 30. Eficiencia global del proceso

$$\eta = \sum_i [\lambda_{pj} \eta_j - \lambda_{tj} (1 - \eta_j)]$$

Fuente: SORIN, M. V., y BRODYANSKY, V. M. A method for thermodynamic optimization—I. Theory and application to an ammonia-synthesis plant. En: ENERGY. 1992. Vol. 17, no. 11, p. 1019-1031

Donde λ_{pi} está sujeta a la siguiente restricción:

Ecuación 31. Restricción de la carga primaria de exergía

$$\sum_i \lambda_{pj} = 1$$

Fuente: SORIN, M. V., y BRODYANSKY, V. M. A method for thermodynamic optimization—I. Theory and application to an ammonia-synthesis plant. En: ENERGY. 1992. Vol. 17, no. 11, p. 1019-1031

Se puede observar, entonces, que la eficiencia global del proceso, η , está en función de la eficiencia exergética local, η_j , y que además está en función de dos nuevos conceptos que se conocen como la carga primaria de exergía, λ_{pj} , que es una fracción entre la diferencia de las exergías primarias de flujo respecto al total de exergía consumida que entra a una unidad, distribuyéndose, a través de cada operación del proceso⁹⁰. Y la carga transformada de exergía, λ_{tj} , que se interpreta como la relación del aumento de la exergía primaria y el total de la exergía consumida durante la operación de un proceso⁹¹. Ambos tipos de exergía se consumen dentro del sistema. La exergía primaria entra al sistema a través de sus fronteras, es decir, por donde se haya definido el volumen de control, y la exergía transformada es producida dentro de las fronteras del sistema.

Sorin y Paris⁹²afirman que al incrementar la eficiencia local, η_j , y al reducir la carga de exergía transformada, λ_{tj} , habrá un aumento en la eficiencia global del

⁹⁰Demirel, Y. Nonequilibrium Thermodynamics Transport and Rate Processes in Physical, Chemical and Biological Systems. 2nd Ed. 2007. USA. ELSEVIER.

⁹¹SORIN. Op. Cit., p. 1022

⁹²SORIN, M., y PARIS, J. Integrated exergy load distribution method and pinch analysis. En: COMPUTERS AND CHEMICAL ENGINEERING. 1999. Vol. 23, no. 4, p. 497-507

proceso, η . Sin embargo, es más fácil actuar sobre la carga de exergía transformada y la carga de exergía primaria para incrementar la eficiencia global del proceso. Pues la eficiencia local depende enteramente de la configuración del equipo.

Una vez es simulado el proceso de producción de biodiesel convencional (figura 3), las propiedades fisicoquímicas, necesarias para el cálculo de cada uno de los componentes de la exergía de flujo, quedan definidos mediante el simulador Aspen HYSYS® V9.0. De tal manera que al usar las ecuaciones 18 a 24, la exergía de flujo, para cada corriente en el proceso, queda determinada. Con este valor de exergía de flujo, se puede calcular la exergía destruida de cada unidad del proceso, este cálculo se hace aplicando la ecuación 26. Estos resultados se muestran en la tabla B1 del ANEXO B. Asimismo, se calculan las eficiencias de cada unidad del proceso. Una vez se determina esto, se hace uso de la ecuación 30 y 31 que definen la eficiencia global del proceso. Las cargas de exergía primaria y transformada se muestran en la tabla B1. Al resolver estas expresiones, se encuentra que la eficiencia global del proceso convencional es del 20.87%.

Ahora, en la tabla B2 se muestran los resultados de la exergía destruida, las eficiencias de cada unidad de operación y las cargas de exergía primaria y transformada, para el proceso por destilación reactiva. En donde se encuentra que la eficiencia global del proceso es del 36.99%. Al comparar ambas tablas de ANEXOS, se observa que hay una reducción en la exergía destruida al implementar la columna de destilación reactiva, es decir, la zona de reacción, en donde hay mayor destrucción de exergía, se ve mejorada al integrar este equipo.

5. ANÁLISIS TERMOECONÓMICO

La termoeconomía o exergoeconomía, como le denominan algunos autores, se define como la disciplina que estudia la conexión entre la termodinámica, más exactamente de la segunda ley de la termodinámica, y la economía para fundamentar las bases teóricas del ahorro de energía⁹³, y puede clasificarse en dos campos: la asignación de costos a corrientes exergéticas del proceso y la optimización de los costos termoeconómicos del proceso evaluado⁹⁴.

El objetivo que tiene la asignación de costos es encontrar el coste económico por unidad de exergía de cada corriente involucrada en el proceso. Esta información es útil para determinar el costo termoeconómico de producción. Y el objetivo que tiene la optimización de los costos termoeconómicos es minimizar los costos de entrada, de cada unidad correspondiente al proceso global, y maximizar los costos de salida de las corrientes de interés bajo ciertas restricciones⁹⁵.

5.1. OBJETO DE LA TERMOECONOMÍA

Como se mencionó en la sección anterior, la industria química es considerada como uno de los sectores en donde hay mayor destrucción de exergía, debido a la transformación química que ocurre para la obtención de productos con valor agregado, y esto se comprobó con el análisis exergético que se realizó para los dos tipos de producción de biodiesel. Es de gran importancia, entonces, conocer los costos relacionados con las irreversibilidades que existen en cada sistema, pues es sabido que las instalaciones industriales buscan minimizar el consumo de energía para obtener una mayor rentabilidad del proceso. Por lo tanto, al obtener los costes relacionados con cada corriente de exergía y los costos asignados a esas imperfecciones termodinámicas, permitirá el reconocimiento termoeconómico del sistema y su eventual optimización en los costos termoeconómicos del proceso.

Por otra parte, la actividad distintiva del ingeniero es el proyecto, y este tiene como función diseñar a partir de criterios como lo son los económicos, técnicos, y ambientales⁹⁶ y que mejor manera que integrar el concepto de la termoeconomía a la formulación de un proyecto, pues este término contempla la correcta distribución y diseño de un proceso de producción, de acuerdo a la evaluación

⁹³SILVA, J. R. La termoeconomía como alternativa para mejorar la competitividad industrial. En: Criterio libre. 2014. Vol. 12, no. 21, p. 97 - 116

⁹⁴KIM, D. J. A new thermoeconomic methodology for energy systems. En: ENERGY. 2010. Vol. 35, no. 1, p. 410-422

⁹⁵ Ibid., p. 412

⁹⁶ MONTES, J. M., GARCÍA, J. G., QUEROL, E. Termoeconomía y optimización energética. 2009. España: Ediciones Peninsular.

exergética, que no toma al ambiente como elemento separado del proyecto sino como parte fundamental del mismo⁹⁷ y a la valoración económica, de acuerdo a márgenes de rentabilidad en términos energéticos.

5.2. COSTE EXERGÉTICO

El coste exergético es el problema fundamental de la asignación de costos, y mide la exergía consumida para producir una corriente de exergía⁹⁸ Para determinar los valores del coste exergético es necesario definir la representación R/P/I (recurso, producto y residuo), que toma un significado económico en su concepto, pero en lugar de importes monetarios, se medirá la exergía requerida para producir exergía⁹⁹.

5.2.1. Representación R/P/I De acuerdo a la estructura productiva, las corrientes que entran o salen de un equipo pueden clasificarse como recurso, productos y residuos o pérdidas. El recurso **R** representa lo que se consume para generar un producto, el producto **P** representa el efecto útil que proporciona un equipo de transformación. Y el residuo o pérdidas **I** no posee un efecto útil, este residuo puede ser una corriente o no de materia que sale de una determinada operación. Ahora, para ejemplificar este concepto en relación con las corrientes de exergía de un proceso, se considera una turbina, cuya finalidad es producir trabajo mecánico a partir de la exergía cedida por un fluido, el recurso será, entonces, la diferencia de exergía del fluido ($\dot{E}_1 - \dot{E}_2$), y el producto será el trabajo útil realizado por la turbina (\dot{W}_t)¹⁰⁰.

5.2.2. Determinación del coste exergético. La exergía de una corriente es una propiedad termodinámica que depende de su estado y composición. Su coste exergético depende del proceso específico empleado para su producción. Un mismo flujo de exergía tendrá costes exergéticos diferentes según la perfección termodinámica¹⁰¹ El cálculo del costo exergético se realiza a partir de un balance de costos para cada unidad del proceso. En forma general la ecuación 34 muestra el balance correspondiente

⁹⁷ SILVA. Op. Cit., p. 102

⁹⁸ LOZANO, M. A., y VALERO, A. Theory of the exergetic cost. En: ENERGY. 1993. Vol. 18, no. 9, p. 939-960

⁹⁹ MONTES. Op., Cit., p. 128

¹⁰⁰ MONTES. Op. Cit., p. 132

¹⁰¹ MONTES. Op. Cit., p. 140

Ecuación 32. Balance de costes exergéticos

$$\sum_{entra} k_i \dot{E}_i^s - \sum_{sale} k_i \dot{E}_i^s + k_j \dot{W}_j = 0$$

Fuente: MODESTO, M., ZEMP, R., NEBRA, S. Ethanol production from sugar cane: comparison of juice cane extraction systems-mill and diffuser through exergetic cost analysis. En: ECOS. 2006., p. 739 - 747

Donde k_i se define como el coste exergético unitario de una corriente i y k_j será el coste exergético unitario del trabajo requerido o producido de un equipo j . Este coste exergético unitario representa un factor que compara la exergía necesaria para producir una corriente de exergía y la corriente de exergía. Se define, entonces, por la siguiente expresión:

Ecuación 33. Costo unitario de exergía de una corriente

$$k_i = \frac{\dot{E}_i^*}{\dot{E}_i^s}$$

Fuente: MONTES, J. M., GARCÍA, J. G., QUEROL, E. Termoeconomía y optimización energética. 2009. España: Ediciones Peninsular.

Conociendo la ecuación 35, el término k_j puede escribirse como se muestra a continuación

Ecuación 34. Costo unitario de exergía de un equipo

$$k_j = \frac{\dot{W}_j^*}{\dot{W}_j}$$

5.3. ANÁLISIS TERMOECONÓMICO APLICADO A LA PRODUCCIÓN DE BIODIESEL CONVENCIONAL

De acuerdo a lo mostrado anteriormente, el primer paso a realizar es determinar el coste exergético de las corrientes de exergía del proceso. Para ello se hace uso de la ecuación 32, en donde primero se realiza un balance global del proceso, es decir, se tendrá en cuenta las entradas de materias primas y los productos y subproductos que se obtiene. Como se dijo anteriormente, las materias primas e insumos se clasifican como recursos, mientras que el biodiesel se clasifica como producto y las demás salidas como subproductos, excepto la corriente 21 que es residuo.

Por lo tanto, para todas las corrientes entrantes, el costo unitario de exergía será igual a uno, de acuerdo a las proposiciones expuestas por Lozano y Valero¹⁰², mientras que las corrientes de salida tendrán valores correspondientes al consumo de exergía que se da en la corriente, y la corriente de residuo será igual a cero. Al resolver este sistema de ecuaciones, con ayuda de la ecuación 33, los costos unitarios de exergía para estas corrientes son calculados.

Una vez se han obtenido los valores correspondientes a los costos exergéticos, el siguiente paso es realizar el balance termoeconómico del proceso, mediante la ecuación 35. Sin embargo, existe un inconveniente, y es que, hasta ahora, no se tienen datos sobre los costos fijos, \dot{Z} . Por esta razón se hace uso del Aspen Process Economic Analyzer V9.0 (APEAV9.0), que se encuentra disponible en la interfaz de Aspen HYSYS®.

Ecuación 35. Balance termoeconómico

$$\sum_{\text{entradas}} \dot{\pi}_i + \dot{Z} = \sum_{\text{salidas}} \dot{\pi}_i$$

Fuente: MONTES, J. M., GARCÍA, J. G., QUEROL, E. Termoeconomía y optimización energética. 2009. España: Ediciones Peninsular.

El APEAV9.0 es un estimador de costos que ofrece información sobre las inversiones de capital y los costos de funcionamiento de un determinado equipo o proceso¹⁰³. Así que al hacer uso de esta herramienta, se obtienen los costos de inversión, aproximados, del proyecto, los costos de instalación de cada uno de los equipos, los costos energéticos para llevar a cabo el proceso, de acuerdo a las condiciones ya establecidas, los costos y flujos de las corrientes de servicio y los costos de operación del proyecto y de cada uno de los equipos. Estos costos estimados se muestran en la tabla C1 del ANEXO C. Con esto, entonces, se define el costo fijo que se presenta en la ecuación 40. Pero aún no se tiene la información necesaria para realizar el balance global del proceso, pues aún no se conocen los costos termoeconómicos de las entradas y salidas principales del proceso. Para resolver esto, se supone que los costos de las materias primas utilizadas serán igual al costo termoeconómico de producción, esto teniendo en cuenta la proposición realizada por Lozano y Valero¹⁰⁴. Y que los costos unitarios de producción de los productos y subproductos obtenidos durante el proceso,

¹⁰² LOZANO, M. A., y VALERO, A. Theory of the exergetic cost. En: ENERGY. 1993. Vol. 18, no. 9, p. 939-960

¹⁰³ ASPENTECH. Aspen process economic analyzer. [En línea]. [Revisado 15 Noviembre 2017]. Disponible en internet: <http://home.aspentech.com/products/pages/aspen-process-economic-analyzer>

¹⁰⁴ LOZANO. Op. Cit., p. 944

serán igual a los costos termoeconómicos de producción. Así que para esto se tendrá que estimar los costos de producción del proyecto¹⁰⁵, en los que se tendrá en cuenta los precios anuales de la materia prima, los insumos utilizados, los servicios industriales y la mano de obra operativa.

Cuando se han estimado los costos de producción, los costos termoeconómicos se pueden obtener al dividir los costos totales de producción por la cantidad obtenida del producto, esto únicamente para el biodiesel, pues los subproductos se ajustaron de acuerdo a los precios del mercado, teniendo en cuenta la cantidad obtenida de cada subproducto, y, además, que se cumpliera el balance termoeconómico global presentado en la ecuación 35. Los resultados de los costos estimados de producción se pueden ver en la tabla C2.

En el cuadro 10 se puede ver los precios termoeconómicos de cada una de las materias primas y de los productos y subproductos involucrados en el proceso. Con esta información se puede realizar el balance termoeconómico para cada una de las operaciones del proceso de producción de biodiesel convencional.

Cuadro 10. Costos termoeconómicos de las corrientes principales del proceso convencional

Materia prima	Costo (COP/kg)	π_i (COP/s)
ACP	\$1.968	\$2.224
Metanol	\$807	\$125
Hidróxido de sodio	\$2.135	\$12
Ácido sulfúrico	\$15.477	\$106
Agua (solvente)	\$1,82	\$1,27
Producto	Costo (COP/L)	π_i (COP/s)
Biodiesel	\$2.044	\$2.598
Subproducto	Costo (COP/L)	π_i (COP/s)
Glicerina	\$11.156	\$805
Ácido graso	\$105.252	\$2.023
Subproducto	Costo (COP/kg)	π_i (COP/s)
Na ₂ SO ₄	\$1.120	\$11,20

En la tabla C3 del ANEXO C se puede apreciar los costos termoeconómicos de producción y los costes económicos por unidad de exergía que se obtuvieron al realizar el balance termoeconómico a cada unidad del proceso convencional de

¹⁰⁵CORONADO, C. R., *et al.* Development of a thermoeconomic methodology for the optimization of biodiesel production -- Part I: Biodiesel plant and thermoeconomic functional diagram. En: RENEWABLE AND SUSTAINABLE ENERGY REVIEWS. 2013. Vol. 23, p. 138

obtención de biodiesel. Se observa que la sumatoria de todos los costes termoeconómicos del proceso da un valor de \$ 62.376 COP/s. Este valor representa el coste económico total de producción de exergía en el proceso, y sirve como un criterio económico para analizar y comparar lo que sería posteriormente una mejora en el proceso; cuando se implemente la columna de destilación reactiva.

Conociendo los costes económicos por unidad de exergía, es posible calcular el valor económico de las pérdidas o destrucción de exergía de cada una de las unidades del proceso convencional. Esto se hace a partir de la expresión presentada por Szargut¹⁰⁶.

Ecuación 36. Valor termoeconómico de las pérdidas de exergía

$$\dot{\pi}_{dj} = \dot{E}_{dj} \left(\sum_{entradas} c_i - \sum_{salidas} c_i \right)$$

Fuente: SZARGUT, Jan. Exergy method technical and ecological applications. 1st ed. WIT Press, 2005

El valor de exergía destruida para cada equipo del proceso ya se conocía con anterioridad a partir de la ecuación 26. La sumatoria de este coste termoeconómico representa la cantidad de pesos que se está perdiendo por unidad de tiempo en el proceso, y sirve como criterio para analizar y comparar si al implementar una mejora en el proceso, disminuye o aumenta este coste termoeconómico de destrucción de exergía.

5.4. ANÁLISIS TERMOECONÓMICO APLICADO A LA PRODUCCIÓN DE BIODIESEL POR DESTILACIÓN REACTIVA

La metodología por seguir es la misma presentada en la sección anterior. Para este proceso se tienen las mismas corrientes de entrada y salida al proceso convencional, es decir, la clasificación correspondiente a recursos, productos, subproductos y residuos, son las mismas a las definidas en el proceso convencional. Los resultados de los cotos unitarios de exergía y el coste exergético son iguales al proceso convencional, esto debido a que, como ya se ha dicho, las especificaciones energéticas y de operación para el proceso por destilación reactiva, fueron definidas del mismo modo que las del proceso mostrado en la figura 3, esto para realmente comparar si existe alguna mejora al implementar la columna de destilación reactiva en el proceso de biodiesel.

¹⁰⁶ SZARGUT, Jan. Exergy method technical and ecological applications. 1st ed. WIT Press, 2005

Para conocer los costos fijos, se utilizó la herramienta APEAV9.0, disponible en la interfaz de Aspen HYSYS®. Los costos estimados por esta herramienta se muestran en la tabla C4 del ANEXO C. Se observa que el costo de inversión para el proyecto disminuye al implementar la columna de destilación reactiva, aunque esta sea el equipo más costoso en su instalación. Los costos totales de producción disminuyen también, esto debido a que el servicio industrial de vapor disminuye, sin embargo, se evidencia un aumento en el costo de la energía y en el servicio de enfriamiento, y esto puede deberse a que se necesita mayor agua de enfriamiento, en el condensador, para llegar a la temperatura especificada. Estos costos se pueden ver en ANEXOS.

En el cuadro 11 se puede ver los precios termoeconómicos de cada una de las materias primas y de los productos y subproductos involucrados en el proceso. Se evidencia que hay una disminución en los valores termoeconómicos del producto y subproductos, ya que, como se dijo anteriormente, los costos de producción disminuyen. Sin embargo, se observa que el valor termoeconómico del Na₂SO₄ se mantiene igual al mostrado en el cuadro 10, esto se debe a que para cumplir la igualdad de la expresión 35, los valores de los subproductos se ajustan a un rango de precios de acuerdo con el precio de venta del mercado, así que cuando se resuelve, este valor del Na₂SO₄ es el que satisface la igualdad; el valor cambia de manera insignificante. Con esta información se puede realizar el balance termoeconómico para cada una de las operaciones del proceso de producción de biodiesel por destilación reactiva.

Cuadro 11. Costos termoeconómicos de las corrientes principales del proceso por destilación reactiva.

Materia prima	Costo (COP/kg)	π_iCosto (COP/s)
ACP	\$1.968	\$2.224
Metanol	\$807	\$125
Hidróxido de sodio	\$2.135	\$12
Ácido sulfúrico	\$15.477	\$106
Agua (solvente)	\$1,82	\$1,27
Producto	Costo (COP/L)	π_iCosto (COP/s)
Biodiesel	\$2.039	\$2.592
Subproducto	Costo (COP/L)	π_iCosto (COP/s)
Glicerina	\$11.131	\$803
Ácido graso	\$105.015	\$2.018
Subproducto	Costo (COP/kg)	π_iCosto (COP/s)
Na ₂ SO ₄	\$1.120	\$11,20

En la tabla C5 del ANEXO C se puede apreciar los costos termoeconómicos de producción y los costos económicos por unidad de exergía que se obtuvieron al realizar el balance termoeconómico a cada unidad del proceso de producción de biodiesel por destilación reactiva. Se observa, además, que la sumatoria de todos los costes termoeconómicos del proceso da un valor de \$ 48.791 COP/s. Esto indica que, al implementar la columna de destilación reactiva, los costos exergéticos de las corrientes de proceso en la zona de reacción y separación, disminuyen.

5.5. COMPARACIÓN TERMEOECONÓMICA

En la tabla 5 se presentan los resultados del valor termoeconómico de ambos procesos modelados, además, se presenta el valor total termoeconómico de las irreversibilidades de cada uno de los procesos. Se evidencia que la sumatoria de del coste termoeconómico de destrucción de exergía para la destilación reactiva, es menor que el costo de las irreversibilidades del proceso convencional. Por lo tanto, se puede afirmar que el uso de la destilación reactiva, además de reducir las pérdidas de exergía y aumentar la eficiencia del proceso, permite obtener, según el criterio termoeconómico, un ahorro exergético¹⁰⁷aportado por la mejora de la operación conjunta de reacción-separación.

Tabla 5. Comparación termoeconómica

Proceso	$\dot{\pi}$COP/s	$\dot{\pi}_d$COP/s
Convencional	\$62.376	\$4.607
Destilación Reactiva	\$48.791	\$4.353

¹⁰⁷ EMILIO, Font de Mora, TORRES, C., y VALERO, A. Thermoeconomic Analysis of Biodiesel Production from Used Cooking Oils. En: SUSTAINABILITY. 2015. Vol. 7, no. 5, p. 6321-6335

6. CONCLUSIONES

- Se pudo identificar, a partir de una revisión bibliográfica, que los criterios más importantes para la selección del método de producción de biodiesel corresponden a las condiciones de operación del reactor, al tiempo de reacción, la conversión de los triglicéridos, la relación de alcohol-aceite y, por último, las etapas posteriores de separación y purificación del biodiesel.
- Se seleccionó el esquema tecnológico por catálisis básica homogénea ya que se ajustaba mejor a los parámetros cinéticos y condiciones de operación, así como también se ajustaba a la composición del aceite de palma, la cantidad de triglicéridos y los parámetros de calidad del biodiesel que se obtenía al final de la reacción.
- Al realizar un análisis cuantitativo sobre los resultados de los equilibrios obtenidos en Aspen HYSYS® y los datos experimentales consultados, se identificó que el modelo termodinámico que presentaba una menor desviación era el método UNIFAC LL para la fase líquida y la formulación de Raoult modificado para la fase vapor.
- El biodiesel obtenido en las simulaciones presenta buenas especificaciones de calidad. Sin embargo, el valor de la viscosidad se encuentra por debajo de lo permitido. Esto se debe, probablemente, a las simplificaciones realizadas sobre la composición del aceite crudo de palma, con el fin de reducir la complejidad del modelo de simulación de cada uno de los procesos y los posteriores cálculos en el análisis de exergía.
- Al implementar una columna de destilación reactiva en el proceso de producción de biodiesel, se evidencia una disminución en la exergía destruida total del 0,9% respecto al proceso convencional. Asimismo, se observa que la unidad de destilación reactiva disminuye las pérdidas de exergía en la sección de reacción y separación del proceso a 1,12% respecto a las unidades de reacción y separación del proceso convencional. Este hecho se debe principalmente a la supresión del reactor de transesterificación, pues se observa que esta unidad es la que presenta mayor destrucción de exergía en todo el proceso.
- El método de distribución de cargas de exergía presenta un nuevo criterio termodinámico para la eficiencia de un proceso, en el cual se realiza un cálculo simultáneo de las pérdidas de exergía y el desempeño de cada una de las operaciones presentes en un proceso químico. Contribuyendo a ser

parte fundamental en la evaluación de alternativas operacionales de producción. Por lo tanto, al realizar este análisis sobre las alternativas de producción de biodiesel presentadas, se observa que el proceso por destilación reactiva presenta una eficiencia global del 36,99%, 1,77 veces mayor que la eficiencia global del proceso convencional. Lo que indica que, en el proceso de producción de biodiesel por destilación reactiva, hay un mayor trabajo disponible que se aprovecha para realizar la transformación de la materia prima al producto de interés.

- La eficiencia global del proceso de producción de biodiesel por destilación reactiva se ve aumentada por dos razones: la primera a causa de la supresión de la unidad de reacción, pues al eliminar el reactor en el proceso e implementar la columna de destilación reactiva, la carga de exergía primaria aumenta 1,55 veces y se elimina la carga de exergía transformada. Y, por último, a causa de la disminución de la exergía total consumida en el proceso, pues se observa que hay una reducción del 0,65% respecto a la exergía total consumida del proceso convencional, esto hace que cada una de las fracciones de exergía primaria del proceso aumenten, provocando así un aumento en la eficiencia global del proceso.
- El concepto de la termoeconomía se presenta como un criterio que permite juzgar si el ahorro exergético, aportado por el aumento de la eficiencia del proceso, justifica la implementación de un equipo o la reestructuración de un proceso, convirtiéndolo en un criterio más razonable ya que dentro de su formulación contempla las pérdidas de exergía, los costos de inversión y costos operativos. Por lo tanto, al implementar la columna de destilación reactiva al proceso de producción de biodiesel, se observa que hay un ahorro exergético de \$13.585 COP/s. Este ahorro se presenta también en la disminución del coste termoeconómico de las pérdidas de exergía, pues se observa que hay un ahorro de \$254 COP/s con el diseño de la columna de destilación reactiva, por lo que esta unidad conjunta de reacción-separación, se posiciona como una alternativa viable técnica y económicamente para la producción de biodiesel.

7. RECOMENDACIONES

- Realizar la optimización termoeconómica de la alternativa de producción de biodiesel por destilación reactiva, con el objetivo de minimizar los costos termoeconómicos de producción.
- Realizar una reesquemmatización o un nuevo diseño del proceso por destilación reactiva, con el fin de encontrar los equipos y las condiciones que presenten una menor destrucción de exergía.
- Especificar condiciones de operación, sobre todo en la columna de destilación reactiva, que permitan obtener una mayor recuperación del metanol que no reacciona en la transesterificación.
- Estudiar otros procesos químicos y sus alternativas de producción e incluir el concepto de la termoeconomía como criterio de selección.
- Aplicar los distintos métodos que existen para la evaluación termoeconómica de un proceso.

BIBLIOGRAFÍA

BUZAD G. y DOHERTY M. F. Design of Three Component Kinetically Controlled Reactive Distillation Columns Using Fixed Point Methods. En: Chemical Engineering Science. 1994. Vol. 49., no. 12., p., 1947-1963.

CARDONA, C.A., y PISARENKO, Y. Análisis y diseño de la destilación reactiva (I). Su naturaleza como proceso simultáneo reacción-separación. En: IQ. 126-130

CERÓN, Annie Alexandra. Evaluación Experimental de la Producción de Biodiesel por Destilación Reactiva. Trabajo de grado máster en ingeniería química. Manizales: Universidad Nacional de Colombia sede Manizales. Facultad de Ingeniería y Arquitectura. Programa de ingeniería química. 2010. 131 p

CORONADO, R., TUNA, C., ZANZI, R., VANE, L. F. & SILVEIRA, J. L. Development of a thermoeconomic methodology for the optimization of biodiesel production -- Part I: Biodiesel plant and thermoeconomic functional diagram. En: RENEWABLE AND SUSTAINABLE ENERGY REVIEWS. 2013. Vol. 23, p. 138

CHANNIWALA, S. A., y PARIKH, P. P. A unified correlation for estimating HHV of solid, liquid and gaseous fuels. En: Fuel 2001. Vol. 81, no. 2002, p. 1051-1063.

CHENG, Sit Foon, CHOO, May, AHNGAN, Ma & HOCK, Chuah. Kinetics Study on Transesterification of Palm Oil. En: JOURNAL OF OIL PALM RESEARCH. 2004. Vol. 2, no. 16, p. 19-29

DEMIREL, Y. Thermodynamic Analysis of Separation Systems. En: SEPARATION SCIENCE AND TECHNOLOGY. 2004. Vol. 39, no. 16, p. 3897-3942

DEMIREL, Y. Nonequilibrium Thermodynamics Transport and Rate Processes in Physical, Chemical and Biological Systems. 2nd Ed. 2007. USA. ELSEVIER.

EMILIO, Font de Mora, TORRES, C., y VALERO, A. Thermoeconomic Analysis of Biodiesel Production from Used Cooking Oils. En: SUSTAINABILITY. 2015. Vol. 7, no. 5, p. 6321-6335

GUTIERREZ, L.F., SANCHEZ, O.J., y CARDONA, C.A. Process integration possibilities for biodiesel production from palm oil using ethanol obtained from lignocellulosic residues of palm oil industry. En: Bio. Tech., Vol. 100., no. 3., p. 1227-1237.

GUTIÉRREZ, Jesús y TEXAS, Ana. Análisis comparativo de datos reales contra la simulación mediante un software comercial por cambio del tipo de crudo en una planta combinada. Trabajo de grado ingeniero químico. México DF.: Universidad Nacional Autónoma de México. Facultad de estudios superiores. Programa ingeniería química. 2013.

INSTITUTO COLOMBIANO DE NORMAS TÉCNICAS Y CERTIFICACIÓN. Referencias bibliográficas. Contenido, forma y estructura. NTC 5613. Bogotá D.C.: El instituto, 2008. 33p.

(_____). Documentación. Presentación de tesis, trabajo de grado y otros trabajos de investigación. NTC 1486. Bogotá D.C.: El instituto, 2008. 36p. 2008.

(_____). Referencias documentales para fuentes información electrónicas. NTC 4490. Bogotá D.C.: El instituto, 1998. 23p.

KANOGLU, M., DINCER, I., & ROSEN, M. A. M. Understanding energy and exergy efficiencies for improved energy management in power plants. En: *Energy Policy*, 2007. Vol. 35, no. 7, p. 3967-3978

KIM, D. J. A new thermoeconomic methodology for energy systems. En: *ENERGY*. 2010. Vol. 35, no. 1, p. 410-422.

KISS, Anton Alexandru. Process Intensification Technologies for Biodiesel Production: Reactive Separation Processes. 1st ed. Cham: Springer, 2014.

LOZANO, M.A., y VALERO A. Methodology for calculating exergy in chemical process. En: *The American Society of Mechanical Engineers.*, p. 77 – 86.

LOZANO, M. A., y VALERO, A. Theory of the exergetic cost. En: *ENERGY*. 1993. Vol. 18, no. 9, p. 939-960

MONTES, J. M., GARCÍA, J. G., QUEROL, E. Termoeconomía y optimización energética. 2009. España: Ediciones Peninsular.

MORAN, M. J., SHAPIRO, H. N., BOETTNER, D. D. & BAILEY, M. B. *Fundamentals of Engineering Thermodynamics*, 8th Edition. 8th ed. New York: JW Wiley, 2014.

MESA, Johan y VARGAS, Mario. Diseño Básico de una Columna de Destilación del Tipo Reacción-Separación para la Obtención de Biodiesel Aplicando el Modelo de Equilibrio. Trabajo de grado Ingeniero Químico. Bogotá D.C.: Fundación Universidad de América. Facultad de ingenierías. Programa de Ingeniería Química. 2013

PATRICIA, Luis. Exergy as a Tool for Measurement Process Intensification in Chemical Engineering. En: *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*. 2013. Vol. 88, no. 11, p 1951-1958.

- SORIN, M. V., y BRODYANSKY, V. M. A method for thermodynamic optimization—I. Theory and application to an ammonia-synthesis plant. En: ENERGY. 1992. Vol. 17, no. 11, p. 1019-1031
- SORIN, M.; LAMBERT, J. y PARIS, J. Exergy Flows Analysis in Chemical Reactors. En: CHEMICAL ENGINEERING RESEARCH AND DESIGN. 1998. Vol. 76, no. 3, p. 389-395
- SORIN, M., y PARIS, J. Integrated exergy load distribution method and pinch analysis. En: COMPUTERS AND CHEMICAL ENGINEERING. 1999. Vol. 23, no. 4, p. 497-507
- SATO, Norio. Chemical Energy and Exergy. 1st ed. NL: Elsevier Science, 2004
- SZARGUT, Jan. Exergy method technical and ecological applications. 1st ed. WIT Press, 2005
- SIERRA, C., y CASAS, J. Análisis exergético de una planta de producción de biodiesel de aceite de palma. Trabajo de grado Ingeniero Químico. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander. 2011. 42 p.
- SILVA, J. R. La termoeconomía como alternativa para mejorar la competitividad industrial. En: Criterio libre. 2014. Vol. 12, no. 21, p. 97 – 116
- SAUER, Jorg. Chemical reactor types. En: Ullmann's academy. 2015., p. 1-2.
- TALENS, L., VILLALBA, G., y GARRABELL, X. Exergy analysis applied to biodiesel production. En: Resources Conservation & Recycling. 2006. Vol. 51, no. 2007, p. 397 -407.
- VELÁSQUEZ, H.I. *Avaliação Exergética e Exergo-Ambiental da Produção de Biocombustíveis*. Tesis de Doctorado en ingeniería mecánica. 2009. Escola politécnica da Usp. Sao Pablo, Brasil
- ZHANG, Y., DUBÉ, M. A., MCLEAN, D. D. y KATES, M. Biodiesel production from waste cooking oil: 1. Process design and technological assessment. En: Bioresource technology. 2002. Vol. 89., no. 2003., p. 1-16.
- ZAPATA, C. D., MARTÍNEZ, I. D., CASTIBLANCO, E. A. y HENAO, C. A. Producción de biodiesel a partir de aceite crudo de palma: 1. Diseño y simulación de dos procesos continuos. En: DYNA. 2007, vol. 74, no. 151, p. 71-82

ANEXOS

ANEXO A
CONDICIONES TERMODINÁMICAS

Tabla A1. Condiciones termodinámicas del proceso convencional

Corriente	T (K)	P (kPa)	m (kg/s)	h (kJ/kg)	s (kJ/kg-K)
ACP	298,2	101,3	1,13	-2615,592	-6,314
1	298,2	120	1,13	-2615,431	-6,314
2	298,2	1,35	1,13	-2615,431	-6,312
AGL	477,4	1,35	0,017	-2806,768	-5,727
5	477,4	1,35	0,017	-2806,589	-5,727
6	320	101,3	0,017	-3169,921	-6,642
TG	506,6	1,35	1,113	-2157,367	-5,181
3	506,6	1,35	1,113	-2157,104	-5,181
4	357	140	1,113	-2496,339	-5,970
Metanol	298,2	101,3	0,155	-7440,767	-7,499
NaOH	298,2	101,3	0,006	-5670,982	6,184
7	293,2	101,3	0,481	-7416,586	-7,315
8	293,2	140	0,481	-7416,523	-7,315
9	333,2	140	1,594	-4003,974	-6,390
10	333,2	130	1,594	-4162,955	-6,135
MeOH	345,6	130	0,320	-7292,390	-7,057
11	345,6	140	0,320	-7292,385	-7,057
MeOHREC	300	101,3	0,320	-7435,556	-7,483
Mezcla	414,1	130	1,274	-3194,843	-5,466
13	414,1	130	1,274	-3194,838	-5,466
14	320	140	1,274	-3402,265	-6,022
15	298,2	140	0,7	-15814,622	0,364
Agua	298,2	101,3	0,7	-15814,673	0,364
BIODIESEL	299,5	140	1,119	-2921,748	1,918
Fondos	313,7	140	0,855	-14182,119	0,593
H2SO4	298,2	101,3	0,007	-8230,242	0,149
17	313,7	101,3	0,862	-14133,957	0,588
18	305,5	101,3	0,862	-14133,915	0,744
19	305,5	101,3	0,862	-14299,973	0,473
Na2SO4	305,5	101,3	0,007	30,681	23,927
20	442	101,3	0,762	-12509,310	7,500
21	300	101,3	0,762	-15093,152	0,451
GLICERINA	442	101,3	0,090	-7373,590	1,611

Tabla A2. Condiciones termodinámicas del proceso por destilación reactiva

Corriente	T (K)	P (kPa)	m (kg/s)	h (kJ/kg)	s (kJ/kg-K)
ACP	298,2	101,3	1,13	-2615,592	-6,314
1	298,2	120	1,13	-2615,431	-6,314
2	298,2	1,35	1,13	-2615,431	-6,312
AGL	477,4	1,35	0,017	-2806,768	-5,727
5	477,4	1,35	0,017	-2806,589	-5,727
6	320	101,3	0,017	-3169,921	-6,642
TG	506,6	1,35	1,113	-2157,367	-5,181
3	506,6	1,35	1,113	-2157,104	-5,181
4	357	140	1,113	-2496,339	-5,970
Metanol	298,2	101,3	0,155	-7440,767	-7,499
NaOH	298,2	101,3	0,006	-5670,982	6,184
7	293,2	101,3	0,481	-7416,586	-7,315
8	293,2	140	0,481	-7416,523	-7,315
MeOH	346,1	130	0,320	-7290,376	-7,0516
11	345,6	140	0,320	-7290,385	-7,0516
MeOHREC	300	101,3	0,320	-7435,556	-7,483
Mezcla	415,1	130	1,274	-3192,463	-5,460
13	414,1	130	1,274	-3192,463	-5,460
14	320	140	1,274	-3402,265	-6,022
15	298,2	140	0,7	-15814,622	0,364
Agua	298,2	101,3	0,7	-15814,673	0,364
BIODIESEL	299,5	140	1,119	-2921,748	1,918
Fondos	313,7	140	0,855	-14182,119	0,593
H2SO4	298,2	101,3	0,007	-8230,242	0,149
17	313,7	101,3	0,862	-14133,957	0,588
18	305,5	101,3	0,862	-14133,915	0,744
19	305,5	101,3	0,862	-14299,973	0,473
Na2SO4	305,5	101,3	0,007	30,681	23,927
20	442	101,3	0,762	-12509,310	7,500
21	300	101,3	0,762	-15093,152	0,451
GLICERINA	442	101,3	0,090	-7373,590	1,611

ANEXO B
ANÁLISIS DE EXERGÍA

Tabla B1. Destrucción de exergía, eficiencia y cargas de exergía del proceso convencional

Equipo	\dot{E}_{dj} (kJ/s)	n_j	λ_{pj} (%)	λ_{tj} (%)
Bomba 1	0,17042	0,5153	7,17E-03	7,34E-03
Válvula	4,43E-03	0	9,03E-05	-
Dest.Vacío	73,2233	0,6492	2,765	2,765
Bomba 2	0,1324	0,6888	8,68E-03	8,68E-03
Bomba 3	2,76E-04	0,9096	5,66E-05	5,66E-05
Cooler1	53,7131	0,3071	0,031	-
Cooler2	1,1135979	0,2486	2,366	-
Bomba 4	5,98E-03	0,8045	5,01E-04	5,01E-04
Bomba 5	3,49E-04	0,7997	2,85E-05	2,85E-05
Bomba 6	1,66E-03	0,7641	1,11E-04	1,11E-04
Reactor	1812,375	0,5359	37,528	37,528
Destilación	1191,396	0,4570	20,456	-
Cooler 3	4,934	0,1139	0,108	-
Cooler 4	34,857	0,2002	1,079	-
Válvula	9,08E-02	0	3,20E-04	-
Mix 101	1,7963	0,9997	3,32E-02	3,32E-02
Mix 100	16,5426	0,9998	0,343	0,343
Bomba 7	8,13E-03	0,7733	5,66E-04	5,66E-04
Extractor LL	941,779	0,5000	19,214	19,214
Mix 102	3,708	0,8070	7,56E-02	7,56E-02
Reactor 2	21,403	0,5000	0,437	-
Separador SL	1,289	0,1457	2,63E-02	-
Flash	1039,987	0,6398	8,018	-
Cooler 5	355,616	0,1867	7,503	-
Total	5554,14738	-	100	-

Tabla B2. Destrucción de exergía, eficiencia y cargas de exergía del proceso por destilación reactiva.

Equipo	$\dot{E}_{d,j}$ (kJ/s)	n_j	λ_{pj} (%)	λ_{tj} (%)
Bomba 1	0,170421	0,515251	0,007219252	0,007219252
Válvula	4,43E-03	0	9,08959E-05	-
Dest.Vacío	73,22329	0,649248	2,783201533	2,783201533
Bomba 2	0,132397	0,688801	0,008736258	0,008736258
Bomba 3	2,76E-04	0,909605	5,69609E-05	5,69609E-05
Cooler1	53,71307	0,307106	2,38105699	-
Cooler2	1,113598	0,248592	0,031526705	-
Bomba 4	5,98E-03	0,804549	0,000504669	0,000504669
Bomba 5	0	0,804549	2,86467E-05	2,86467E-05
Bomba 6	0	0,799708	0,000112192	0,000112192
Des. Reactiva	2970,003	0,487588	58,03311574	-
Cooler 3	5,041628	0,114687	0,10941041	-
Cooler 4	35,52606	0,201221	1,104207564	-
Válvula	9,08E-02	0	0,001864252	-
Mix 101	1,931953	0,999723	0,039671745	0,039671745
Bomba 7	8,13E-03	0,773308	0,000569391	0,000569391
Extractor LL	941,7465	0,5	19,33832591	19,33832591
Mix 102	3,708288	0,806952	0,076147958	0,076147958
Reactor 2	21,40266	0,5	0,439493545	-
Separador SL	1,289282	0,145693	0,026474805	-
Flash	1039,907	0,639799	8,066358939	-
Cooler 5	355,6159	0,186712	7,551825642	-
Total	5504,634	-	100	-

ANEXOS C
ANÁLISIS TERMOECONÓMICO

Tabla C1. Costos fijos estimados por APEAV9.0 para el proceso convencional

Nombre del equipo	Costos fijos totales (COP/año)	Ẑ(COP/s)
P-106	\$4.682.464	\$151
X-100	\$4.592.257	\$148
PFR-100	\$4.951.984	\$159
P-104	\$4.671.401	\$150
T-101	\$5.624.400	\$181
E-103	\$4.774.660	\$154
CRV-100	\$5.009.372	\$161
P-101	\$4.688.303	\$151
V-100	\$4.953.213	\$159
T-100	\$5.295.568	\$170
P-105	\$4.689.840	\$151
T-102	\$4.854.790	\$156
E-100	\$4.774.968	\$154
E-101	\$4.680.159	\$150
P-102	\$4.671.401	\$150
P-100	\$4.688.303	\$151
E-104	\$4.942.150	\$159
E-102	\$4.772.816	\$153
P-103	\$4.671.401	\$150

Tabla C2. Costos totales operativos del proceso convencional

Materia prima	Consumo anual (kg/año)	Precio (COP/kg)	Costo materia prima (COP/año)
ACP	35,147,520	\$1.968	\$69.170.319.360
Metanol	4,813,077	\$807	\$3.884.085.892
Hidroxido de sodio	175,046	\$2.135	\$373.724.064
Ácido sulfúrico	212,449	\$15.477	\$3.288.148.503
Total			\$76.716.277.819
Insumos	Consumo anual (kg/año)	Precio (COP/kg)	Costo Insumo (COP/año)
Agua (solvente)	21,816,864	\$1,82	\$39.619.425
Total			\$39.619.425
Servicios industriales	Consumo anual (kg/año)	Precio (COP/kg)	Costo Servicio (COP/año)
Vapor	9,305,261	\$56	\$521.094.616
Agua de enfriamiento	7,523,213	\$0,25	\$1.880.803,25
Energía eléctrica	kWh/año	Precio (COP/kg)	Costo Servicio (COP/año)
	3,523,00	330	\$116.259.000
Total			\$639.234.419
Mano de obra	Empleados	Salario (COP)	
	300	\$10.800.000	\$3.240.000.000
Total costos operativos			\$80.635.131.663

Tabla C3. Costo termoeconómico de las corrientes de proceso para la producción convencional.

	C*(COP/kJ)	πi (COP/s)	C (COP/kJ)	πi (COP/s)
ACP	\$0,0509	\$2.224	\$0,0509	\$2.224
1	\$0,0543	\$2.375	\$0,0543	\$2.375
2	\$0,0543	\$2.375	\$0,0543	\$2.375
AGL's	\$3,0657	\$2.018	\$3,0657	\$2.018
TG	\$0,0122	\$527	\$0,0122	\$527
5	\$2,8376	\$1.868	\$2,8376	\$1.868
6	\$3,0733	\$2.018	\$3,0733	\$2.018
3	\$0,0157	\$677	\$0,0157	\$677
4	\$0,0193	\$831	\$0,0193	\$831
Metanol	\$0,0359	\$125	\$0,0359	\$125
NaOH	\$1,1401	\$12	\$1,1401	\$12
Biodiesel	\$0,0505	\$2.592	\$0,0570	\$2.592
Glicerina	\$0,3389	\$803	\$0,5026	\$803
20	\$0,0000	\$0	\$0,0000	\$0
19	\$0,2989	\$962	\$0,3333	\$962
Na2SO4	\$7,4219	\$11	\$7,4219	\$11
18	\$0,2564	\$826	\$0,2860	\$826
17	\$0,3065	\$987	\$0,3393	\$987
H2SO4	\$9,2257	\$106	\$9,2257	\$106
Fondos	\$0,2746	\$881	\$0,3037	\$881
Agua	\$0,0364	\$1	\$0,0364	\$1
15	\$4,3378	\$152	\$4,3378	\$152
14	\$0,0580	\$3.166	\$0,0642	\$3.166
13	\$0,0552	\$3.012	\$0,0610	\$3.012
Mezcla	\$0,0524	\$2.862	\$0,0580	\$2.862
MeOH	\$0,3664	\$2.630	\$0,3665	\$2.630
10	\$0,0956	\$5.311	\$0,0956	\$5.311

Tabla C3. (Continuación)

	C*(COP/kJ)	πi (COP/s)	C (COP/kJ)	πi (COP/s)
9	\$0,0959	\$5.152	\$0,0959	\$5.152
8	\$0,3022	\$3.221	\$0,3022	\$3.221
7	\$0,2881	\$3.071	\$0,2881	\$3.071
MeOHREc	\$0,4090	\$2.934	\$0,4091	\$2.934
11'	\$0,4090	\$2.934	\$0,4091	\$2.934
12	\$0,4090	\$2.934	\$0,4091	\$2.934
11	\$0,3873	\$2.780	\$0,3874	\$2.780
21	\$0,0000	\$0,0000	\$0,0000	\$0,0000
		\$62.376		\$62.376

Tabla C4. Costos fijos estimados por APEAV9.0 para el proceso por destilación reactiva


Nombre del equipo	Costos fijos totales (COP/año)	(COP/s)
P-106	\$4.682.464	\$151
X-100	\$4.592.257	\$148
P-104	\$4.671.401	\$150
T-101	\$10.568.392	\$340
E-103	\$4.774.660	\$154
CRV-100	\$5.009.372	\$161
P-101	\$4.688.303	\$151
V-100	\$4.953.213	\$159
T-100	\$5.295.568	\$170
P-105	\$4.689.840	\$151
T-102	\$4.854.790	\$156
E-100	\$4.774.968	\$154
E-101	\$4.680.159	\$150
P-102	\$4.671.401	\$150
P-100	\$4.688.303	\$151
E-104	\$4.942.150	\$159
E-102	\$4.772.816	\$153
P-103	\$4.671.401	\$150

Tabla C5. Costos totales operativos del proceso por destilación reactiva

Materia prima	Consumo anual (kg/año)	Precio (COP/kg)	Costo materia prima (COP/año)
ACP	35147520	\$1.968	\$69.170.319.360
Metanol	4813077	\$807	\$3.884.085.892
Hidroxido de sodio	175046	\$2.135	\$373.724.064
Ácido sulfúrico	212449	\$15.477	\$3.288.148.503
Total			\$76.716.277.819
Insumos	Consumo anual (kg/año)	Precio (COP/kg)	Costo Insumo (COP/año)
Agua (solvente)	21816864	\$1,82	\$39.619.425
Total			\$39.619.425
Servicios industriales	Consumo anual (kg/año)	Precio (COP/kg)	Costo Servicio (COP/año)
Vapor	9215286	\$56	\$516.056.016
Agua de enfriamiento	7891850	\$0,25	\$1.972.962,50
Energía eléctrica	kWh/año	Precio (COP/kg)	Costo Servicio (COP/año)
	357144	330	\$117.857.520
Total			\$635.886.499
Mano de obra	Empleados	Salario (COP)	
	300	\$10.800.000	\$3.240.000.000
Total costos operativos			\$80.631.783.742

Tabla C6. Costo termoeconómico de las corrientes de proceso para la producción por destilación reactiva.

	C* (COP/kJ)	πi (COP/s)	C (COP/kJ)	πi (COP/s)
ACP	\$0,05089	\$2.224	\$0,05089	\$2.223,84000
1	\$0,05434	\$2.375	\$0,05434	\$2.374,56993
2	\$0,05434	\$2.375	\$0,05434	\$2.374,57017
AGL's	\$3,06561	\$2.018	\$3,06561	\$2.018,08847
TG	\$0,01220	\$527	\$0,01220	\$526,73531
5	\$2,83745	\$1.868	\$2,83745	\$1.867,90196
6	\$3,07319	\$2.018	\$3,07319	\$2.018,37006
3	\$0,01569	\$677	\$0,01569	\$677,46524
4	\$0,01930	\$831	\$0,01930	\$830,98145
Metanol	\$0,03590	\$125	\$0,03590	\$124,87416
NaOH	\$1,14014	\$12,015	\$1,14014	\$12,01531
Biodiesel	\$0,05046	\$2.592	\$0,05697	\$2.592,32843
Glicerina	\$0,33892	\$803	\$0,50257	\$803,07282
20	\$0	\$0	\$0	\$0
19	\$0,29896	\$962	\$0,33331	\$962,31966
Na2SO4	\$7,42137	\$11,200	\$7,42137	\$11,20000
18	\$0,34815	\$1.121	\$0,38830	\$1.121,16168
17	\$0,39816	\$1.282	\$0,44081	\$1.282,21403
H2SO4	\$9,22569	\$106	\$9,22569	\$105,71465
Fondos	\$0,36663	\$1.176	\$0,40555	\$1.176,49938
Agua	\$0,03642	\$1,2738	\$0,03642	\$1,27377
15	\$4,33780	\$151,816	\$4,33780	\$151,81598
14	\$0,06345	\$3.461	\$0,07018	\$3.460,92931
13	\$0,06057	\$3.307	\$0,06699	\$3.307,42298
Mezcla	\$0,05781	\$3.157	\$0,06394	\$3.156,64365
MeOH	\$0,26890	\$1.930	\$0,26898	\$1.930,21540
8	\$0,23655	\$2.521	\$0,23655	\$2.520,92494
7	\$0,22246	\$2.371	\$0,22246	\$2.370,73842
MeOHREc	\$0,3114	\$2.236	\$0,3119	\$2.236,6847
11'	\$0,3114	\$2.236	\$0,3115	\$2.236,6847
12	\$0,3114	\$2.236	\$0,3115	\$2.236,6847
11	\$0,2898	\$2.080	\$0,2899	\$2.080,4019
		\$48.791		\$48.791


	FUNDACIÓN UNIVERSIDAD DE AMÉRICA	Código:
	PROCESO: GESTIÓN DE BIBLIOTECA	Versión 0
	Autorización para Publicación en el Repositorio Digital Institucional – Lumieres	Julio - 2016

AUTORIZACIÓN PARA PUBLICACIÓN EN EL REPOSITORIO DIGITAL INSTITUCIONAL LUMIERES




Yo **Juan Sebastián Fernández Ramírez** en calidad de titular de la obra **Análisis termoeconómico de un proceso de producción de biodiesel que opera de manera convencional y por destilación reactiva**, elaborada en el año 2017, autorizo al **Sistema de Bibliotecas de la Fundación Universidad América** para que incluya una copia, indexe y divulgue en el Repositorio Digital Institucional – Lumieres, la obra mencionada con el fin de facilitar los procesos de visibilidad e impacto de la misma, conforme a los derechos patrimoniales que me corresponde y que incluyen: la reproducción, comunicación pública, distribución al público, transformación, en conformidad con la normatividad vigente sobre derechos de autor y derechos conexos (Ley 23 de 1982, Ley 44 de 1993, Decisión Andina 351 de 1993, entre otras).

Al respecto como Autor manifestamos conocer que:

- La autorización es de carácter no exclusiva y limitada, esto implica que la licencia tiene una vigencia, que no es perpetua y que el autor puede publicar o difundir su obra en cualquier otro medio, así como llevar a cabo cualquier tipo de acción sobre el documento.
- La autorización tendrá una vigencia de cinco años a partir del momento de la inclusión de la obra en el repositorio, prorrogable indefinidamente por el tiempo de duración de los derechos patrimoniales del autor y podrá darse por terminada una vez el autor lo manifieste por escrito a la institución, con la salvedad de que la obra es difundida globalmente y cosechada por diferentes buscadores y/o repositorios en Internet, lo que no garantiza que la obra pueda ser retirada de manera inmediata de otros sistemas de información en los que se haya indexado, diferentes al Repositorio Digital Institucional – Lumieres de la Fundación Universidad América.
- La autorización de publicación comprende el formato original de la obra y todos los demás que se requiera, para su publicación en el repositorio. Igualmente, la autorización permite a la institución el cambio de soporte de la obra con fines de preservación (impreso, electrónico, digital, Internet, intranet, o cualquier otro formato conocido o por conocer).
- La autorización es gratuita y se renuncia a recibir cualquier remuneración por los usos de la obra, de acuerdo con la licencia establecida en esta autorización.
- Al firmar esta autorización, se manifiesta que la obra es original y no existe en ella ninguna violación a los derechos de autor de terceros. En caso de que el trabajo haya sido financiado por terceros, el o los autores asumen la responsabilidad del cumplimiento de los acuerdos establecidos sobre los derechos patrimoniales de la obra.
- Frente a cualquier reclamación por terceros, el o los autores serán los responsables. En ningún caso la responsabilidad será asumida por la Fundación Universidad de América.
- Con la autorización, la Universidad puede difundir la obra en índices, buscadores y otros sistemas de información que favorezcan su visibilidad.

	FUNDACIÓN UNIVERSIDAD DE AMÉRICA	Código:
	PROCESO: GESTIÓN DE BIBLIOTECA	Versión 0
	Autorización para Publicación en el Repositorio Digital Institucional – Lumieres	Julio - 2016

Conforme a las condiciones anteriormente expuestas, como autor establezco las siguientes condiciones de uso de mi obra de acuerdo con la **licencia Creative Commons** que se señala a continuación:

	Atribución- no comercial- sin derivar: permite distribuir, sin fines comerciales, sin obras derivadas, con reconocimiento del autor.	<input type="checkbox"/>
	Atribución – no comercial: permite distribuir, crear obras derivadas, sin fines comerciales con reconocimiento del autor.	<input checked="" type="checkbox"/>
	Atribución – no comercial – compartir igual: permite distribuir, modificar, crear obras derivadas, sin fines económicos, siempre y cuando las obras derivadas estén licenciadas de la misma forma.	<input type="checkbox"/>

Licencias completas: http://co.creativecommons.org/?page_id=13

Siempre y cuando se haga alusión de alguna parte o nota del trabajo, se debe tener en cuenta la correspondiente citación bibliográfica para darle crédito al trabajo y a su autor.

De igual forma como autor autorizo la consulta de los medios físicos del presente trabajo de grado así:

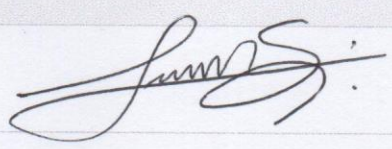
AUTORIZO	SI	NO
La consulta física (sólo en las instalaciones de la Biblioteca) del CD-ROM y/o Impreso	X	
La reproducción por cualquier formato conocido o por conocer para efectos de preservación	X	

Información Confidencial: este Trabajo de Grado contiene información privilegiada, estratégica o secreta o se ha pedido su confidencialidad por parte del tercero, sobre quien se desarrolló la investigación. En caso afirmativo expresamente indicaré, en carta adjunta, tal situación con el fin de que se respete la restricción de acceso.	SI	NO
		X

Para constancia se firma el presente documento en la ciudad de Bogotá D.C. a los veintiún días del mes de febrero del año 2018.

EL(LOS) AUTOR(ES):

Autor 1

Nombres	Juan Sebastián	Apellidos	Fernández Ramírez
Documento de identificación No	1.013.659.513	Firma	

Nota: Incluya un apartado (copie y pegue el cuadro anterior), para los datos y la firma de cada uno de los autores de la obra.