UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA

SIMULACIÓN Y EVALUACIÓN ECONÓMICA DEL PROCESO DE PRODUCCIÓN DE BIODIÉSEL A PARTIR DEL ACEITE DE PALMA, EMPLEANDO REACTORES DE PELÍCULA LÍQUIDA-LÍQUIDA OPERADOS EN CONTRACORRIENTE Y CO-CORRIENTE.

Maria del Pilar Basto Aluja

Universidad Nacional de Colombia
Facultad de Ingeniería
Departamento de Ingeniería Química y Ambiental
Bogotá D.C, Colombia
2016

SIMULACIÓN Y EVALUACIÓN ECONÓMICA DEL PROCESO DE PRODUCCIÓN DE BIODIÉSEL A PARTIR DEL ACEITE DE PALMA, EMPLEANDO REACTORES DE PELÍCULA LÍQUIDA-LÍQUIDA OPERADOS EN CONTRACORRIENTE Y CO-CORRIENTE.

Maria del Pilar Basto Aluja

Tesis de maestría como requisito parcial para optar al título de:

Magister en Ingeniería- Ingeniería Química

Director (a):

PAULO CÉSAR NARVÁEZ RINCÓN

Ingeniero Químico, M. Ing, Ph. D. Ing.

Línea de Investigación:

Procesos Oleoquímicos

Grupo de Investigación:

Grupo de Proceso Químicos y Bioquímicos

Universidad Nacional de Colombia

Facultad de Ingeniería

Departamento de Ingeniería Química y Ambiental

Bogotá D.C, Colombia

2016

Failure is simply the opportunity to begin again, this time more intelligently.

Henry Ford

Agradecimientos

Agradezco por el apoyo que recibí durante el desarrollo de mi tesis de maestría a:

A la Universidad Nacional de Colombia por su apoyo académico y el apoyo financiero durante el desarrollo del proyecto,

A mi director Dr. Paulo César Narváez Rincón, por la dirección de este proyecto, por su interés, sus aportes y el apoyo brindado.

A Dr. Juan Guillermo Cadavid por su orientación, asesoría y contribución para el cumplimiento de los objetivos.

A Mario Noriega por su apoyo y aportes oportunos durante el desarrollo del proyecto.

A mis compañeros de proyecto Mario Noriega, Jose Fernando Salgado y Jose Gabriel Cornejo.

A mi familia por su apoyo incondicional durante el desarrollo de mi maestría.

A todas aquellas personas que no se mencionan pero que de alguna manera hicieron posible este trabajo.

Resumen

La producción de biodiésel implementando reactores de película descendente (LLFR) ha sido investigada previamente. Este tipo de reactor mejora la transferencia de masa sin implementar medios dispersantes, adicionalmente incrementa la productividad del proceso. En este trabajo, un proceso continuo de producción de biodiésel implementando reactores LLFR operados con dos patrones de flujo, co-corriente y contracorriente fueron estudiados. Utilizando un simulador comercial Aspen Plus® V8.4, se realizó la simulación del proceso de producción en tres diferentes capacidades 40,000, 80,000 y 120,000 t/a. La evaluación económica de estos procesos fue estudiada y comparada respecto al proceso convencional. Al comparar este último frente a los procesos de co-corriente y contracorriente, estos procesos presentan una mayor rentabilidad, reducen los costos de inversión en un 30% y 40% respectivamente. Los costos de producción son reducidos en un 10% y 5% respectivamente. El proceso de contracorriente reduce los costos de operacionales un 11%, al incrementar la capacidad de 40,000 t/a a 120,000 t/a. Mientras el proceso co-corriente, al incrementar la capacidad de la planta en ese mismo rango los costos operacionales se reducen en 8.4%. Los costos de producción en el proceso de contracorriente para las capacidades evaluadas se encuentra en el rango de 0.40 a 0.45 USD$/kg de biodiésel producido y en el proceso de co-corriente este rango se encuentra entre 0.41 a 0.47 USD$/kg de biodiésel. El proceso de contracorriente presenta una mejor perspectiva económica para ser desarrollado a escala industrial.

Palabras claves: Biodiésel, reactor de película descendente, simulación de procesos, evaluación económica.

Abstract

Biodiesel production in Liquid-Liquid Film Reactors (LLFR) has been previously investigated to generate mass transfer without dispersion increasing the productivity of the process. In this work, a continuous biodiesel process using LLFR in two different flow patterns, co-current and counter-current, was studied in the commercial simulator ASPEN PLUS ® V8.4, at three different production capacities: 40.000, 80.000 and 120.000 t/y. Economic assessment for these processes was performed and compared with the conventional production process. If compared with the latter, co-current and counter-current LLFR processes showed higher profitability, 30% and 40% less investment cost, respectively, and 10% and 5% less production cost, respectively. Using the counter-current process, the increase in plant capacity between 40.000 and 120.000 t/y reduced the operational cost in 11%. While the co-current process, the increase in plant capacity between 40.000 and 120.000 t/y reduce the operational cost in 8.4%. The production cost for biodiesel in counter-current process for all capacities evaluated were in the range from 0, 40 to 0,45 USD $/ kg of biodiesel produced and in co-current process were in the range from 0,41 to 0,47 USD $/ kg of biodiesel. The process that uses counter-current LLFR has the best economic perspective for develop in industrial scale.

Keywords: Biodiesel, Liquid-Liquid Film Reactor, Process Simulation, Economic Assessment.

Contenido

Pág.

Lista de figuras ..... **XI**

Lista de tablas ..... **XV**

Introducción **1**

1. Fundamentos Teóricos **5**
1.1 Biodiésel 5
1.1.1 Mercado de biodiésel a nivel mundial 7
1.1.2 Mercado de biodiésel a nivel mundial 9
1.2 Procesos de producción de biodiésel 10
1.2.1 Producción de ésteres metílicos de ácidos grasos 11
1.2.2 Procesos de producción de biodiésel por medio de la reacción de transesterificación 12
1.2.2.1 Catálisis básica 13
1.2.3 Procesos de producción de biodiésel por medio de la reacción de transesterificación 13

2. Planteamiento del problema **19**
2.1 Objetivo general 20
2.1.1 Objetivos específicos 21
2.1.2 Metodología 21

3. Diseño conceptual del proceso y desarrollo de las etapas de simulación. **23**
3.1 Diseño conceptual del proceso de producción de biodiésel 24
3.1.1 Materias primas 24
3.1.2 Etapa I 25
3.1.3 Etapa II 25
3.1.4 Etapa III 26
3.2 Desarrollo proceso de simulación 28
3.2.1 Definición de los compuestos utilizados en la simulación 29
3.2.2 Modelos Termodinámicos 30
3.2.3 Propiedades de los componentes 31
3.2.3.1 Viscosidad 34
3.2.3.2 Capacidad Calorífica 36
3.2.3.3 Densidad Molar 37
3.2.4 Validación de equilibrio líquido-líquido y líquido-vapor 39
3.2.4.1 Equilibrio líquido-líquido 40
3.2.4.2 Equilibrio líquido-vapor 43
3.3 Descripción detallada de la simulación 46
3.3.1 Adecuación de las materias primas 46
3.3.2 Esterificación 47
3.3.3 Transesterificación 48
3.3.3.1 Transesterificación proceso convencional 48
3.3.3.2 Transesterificación en el proceso en co-corriente 50
3.3.3.3 Transesterificación en el proceso de contracorriente 51

3.3.4 Neutralización ... 52
3.3.4.1 Neutralización proceso convencional ... 53
3.3.4.2 Neutralización proceso co-corriente y contracorriente ... 54
3.3.5 Recuperación y purificación de metanol ... 55
3.3.6 Lavado y purificación de biodiésel ... 56
3.3.6.1 Lavado y purificación de biodiésel para proceso convencional ... 57
3.3.6.2 Lavado y purificación de biodiésel para proceso co-corriente y contracorriente ... 58

4. Reactores de película líquida descendente ... 59
4.1 Implementación de los reactores en la simulación ... 60
4.2 Escalado reactores ... 65
4.2.1 Reactor LLFR que opera co-corriente ... 66
4.2.2 Reactor LLFR que opera en contracorriente ... 69

5. Resultados de la simulación del proceso de producción de biodiésel ... 73
5.1 Resultados simulación por etapas ... 73
5.1.1 Etapa esterificación ... 73
5.1.2 Etapa transesterificación ... 75
5.1.3 Etapa neutralización ... 80
5.1.4 Recuperación y purificación de metanol ... 82
5.1.5 Etapa de lavado y purificación de biodiésel ... 82
5.2 Análisis energético del proceso ... 86
5.3 Indicadores de eficiencia ... 89

6. Evaluación económica ... 93
6.1 Fundamentos evaluación económica ... 93
6.2 Estimación de costos de capital ... 94
6.2.1 Costos de capital ... 95
6.2.2 Costos de operación ... 96
6.2.3 Ingreso y Ganancias ... 96
6.2.4 Tasa Interna de Retorno ... 96
6.3 Desarrollo de la evaluación económica del proyecto ... 97
6.3.1 Costos de materias primas, productos y servicios ... 98
6.3.2 Evaluación económica de los procesos ... 99
6.3.3 Indicadores de rentabilidad ... 107

7. Conclusiones ... 111
7.1 Recomendaciones ... 112

A. Anexo: Escalado de los reactores LLFR. ... 115

B. Anexo: Condiciones de la simulación. ... 117

C. Anexo: Diagramas de flujo ... 119

D. Anexo: Evaluación económica ... 123

Bibliografía ... 127

Lista de figuras

Pág.

Figura 1.1 Producción Mundial de Biodiésel por año (▭) y
Consumo anual de Biodiésel por año (▬) (Billones de litros por año) [31]. 8
Figura 1.2 Mayores productores de biodiésel en mundo para el año 2014,
por país (en millones de litros) [32]. 8
Figura 1.3. Producción de Biodiésel en Colombia por año (▭) y
Consumo de Biodiésel en Colombia por año (▬) (Billones de litros por año) [8]. 10
Figura 1.4. Reacciones utilizadas para la producción de ésteres metílicos de ácidos grasos: Transesterificación (a), Esterificación (b) y Transesterificación con acetato de metilo (c). 11
Figura 1.5. Esquema transesterificación de triglicéridos 12
Figura 1.6. Diagrama de operaciones simplificado para un proceso de produccion de biodiésel utilizando catalizadores basicos. 14
Figura 1.7. Reacción de neutralización de ácidos grasos libres.....15
Figura 1.8. Reacción de neutralización del catalizador 16
Figura 3.1. Diagrama de flujo del proceso simular.....**¡Error! Marcador no definido.**
Figura 3.2. Algoritmo implementado en el proceso de simulación y evaluación económica. 29
Figura 3.3. Árbol de decisión para la selección del modelo termodinámico. [67] 31
Figura 3.4. Comparación de la viscosidad entre datos experimentales (◇)
y los valores que predice el simulador (○) a) Tripalmitina, b) Trioleina, c) Metil Palmitato d) Metil oleato.....35
Figura 3.5. Comparación de la capacidad calorífica entre datos experimentales (◇) datos obtenidos por el simulador (○) a) Tripalmitato, b) Trioleina, c) Metil Palmitato d) Metil oleato. 37
Figura 3.6. Comparación de la densidad molar entre datos experimentales (◇) datos obtenidos por el simulador (○) a) Tripalmitina, b) Trioleina, c) Metil Palmitato d) Metil oleato. 39
Figura 3.7. Equilibrio líquido-líquido obtenido en el simulador Aspen Plus V.8.4 ® para el sistema Metil Palmitato, Metanol y Glicerol a 1 atm y 60℃. 40
Figura 3.8. Equilibrio líquido-líquido obtenido en el simulador Aspen Plus V.8.4 ® para el sistema Metil Oleato, Metanol y Glicerol a 1 atm y 60℃. 41
Figura 3.9. Diagrama ternario comparación de líneas de reparto (▪▪) Datos obtenidos por medio de la simulación, (▪▪) Datos experimentales [77].....42

Figura 3.10. Diagrama ternario comparación de líneas de reparto (▪ ▪) Datos obtenidos por medio de la simulación, (▪ ▪) Datos experimentales [78]. 43
Figura 3.11. Comparación del equilibrio líquido-vapor para el sistema biodiésel- metanol a 1 bar. Datos experimentales (○) [74] Predicción (□). 44
Figura 3.12. Comparación equilibrio líquido-vapor para el sistema metanol-agua, los datos experimentales (○) [79] respecto a los datos obtenidos por medio del simulador (□) para el sistema metanol-agua a 1 bar. 45
Figura 3.13. Comparación equilibrio líquido-vapor para el sistema metanol-glicerol, los datos experimentales (○) [79] respecto a los datos obtenidos por medio del simulador (□) para el sistema metanol- glicerol a 1 bar 45
Figura 3.14. Etapa de esterificación 48
Figura 3.15. Etapa esterificación y transesterificación proceso convencional 50
Figura 3.16. Etapa de transesterificación proceso de cocorriente 51
Figura 3.17. Etapa de transesterificación proceso contracorriente. 52
Figura 3.18. Neutralización proceso tradicional 53
Figura 3.19. Etapa de neutralización proceso cocorriente y contracorriente 55
Figura 3.20. Etapa de recuperación y purificación de metanol. 56
Figura 3.21. Lavado y purificación de biodiésel proceso convencional. 57
Figura 3.22. Lavado y purificación de biodiésel procesos cocorriente y contracorriente. . 58
Figura 4.1. Perfil de componentes (Fracción Másica) del reactor que opera en cocorriente, FAME (——), TG (· · –), DG (– – –), MG (·····) y G (— ·). 63
Figura 4.2. Perfil de componentes (Fracción Másica) del reactor que opera en cocorriente, FAME (——), TG (· · –), DG (– – –), MG (·····) y G (— ·). 64
Figura 4.3. Perfil de componentes (Fracción Másica) del reactor que opera en cocorriente, FAME (——), TG (· · –), DG (– – –), MG (·····) y G (— ·). 64
Figura 4.4. Resistencia a la transferencia de masa en función de volumen del reactor normalizado. 65
Figura 4.5. Longitud en función de la capacidad para el reactor operado en cocorriente a diferentes diámetros (◆) 0.5 m, (■) 1m, (✱) 2 m (●) 3m, (▲) 4 m y (×) 5m. 67
Figura 4.6. Relación longitud capacidad en función del diámetro 68
Figura 4.7. Longitud en función de la capacidad para el reactor operado en cocorriente a diferentes diámetros (◆) 0.5 m, (■) 1m, (✱) 2 m (●) 3m, (▲) 4 m y (×) 5m. 70
Figura 4.8. Relación longitud capacidad en función del diámetro. 71
Figura 5.1. Conversión de AGL en el reactor de esterificación RE-100 en función del tiempo. Temperatura 60°C, relación molar (Metanol: AGL 3:1). 74
Figura 5.2 Perfil de concentraciones en el RE-100, (○) AGL, (□) FAME y (◇) Agua 74
Figura 5.3. Conversión y rendimiento para el proceso convencional para cada capacidad. 76
Figura 5.4. Conversión y Rendimiento para el proceso cocorriente para cada capacidad. 78
Figura 5.5. Conversión y Rendimiento para el proceso contracorriente para cada capacidad. 79
Figura 5.6. Volumen de reactores etapa de Transesterificación etapa de transesterificación. Volumen reactor RT-100 (▪), volumen reactor RT-101 (▪). El proceso

convencional es representado por (PC), el proceso de cocorriente por (PCC) y el proceso de contracorriente (PCT). 80
Figura 5.7. Volumen reactor etapa de neutralización. Volumen reactor RN-100 ( ) y volumen reactor RN-101 (■). El proceso convencional es (PC), el proceso cocorriente y contracorriente es (PCC Y PCT).....81
Figura 5.8. Productividad (kg de biodiésel/kg de aceite alimentado) como una función de la capacidad y la tecnología implementada ( ) Proceso Convencional, ( ) Proceso de Co-corriente y ( ) Proceso de Contracorriente.....89
Figura 5.9. Productividad volumétrica (kg de biodiésel producido/m^3 de volumen de equipos por unidad de tiempo) como función de la capacidad de producción y la tecnología implementada ( ) Proceso convencional, ( ) Proceso de Co-corriente y ( ) Proceso de Contracorriente. 90
Figura 5.10. Consumo de vapor (Kg de vapor consumido/kg de biodiésel producido) como función de la capacidad del proceso y la tecnología implementada ( ) Proceso convencional, ( ) Proceso de Co-corriente y ( ) Proceso de Contracorriente. 91
Figura 5.11. Consumo de agua de enfriamiento (Kg de agua consumido/kg de biodiésel producido) como función de la capacidad del proceso y la tecnología implementada ( ) Proceso convencional, ( ) Proceso de Co-corriente y ( ) Proceso de Contracorriente. 91
Figura 5.12. Consumo de energía (kJ de energía consumidos/ t de biodiésel producido) como función de la capacidad del proceso y la tecnología implementada ( ) Proceso convencional, ( ) Proceso de Co-corriente y ( ) Proceso de Contracorriente. 92
Figura 6.1.Costo Total como función de la capacidad y el tipo de tecnología utilizada ( ) Proceso Convencional, ( ) Proceso de Co-corriente y ( ) Proceso de Contracorriente. 104
Figura 6.2. Costos de operación por año como función de la capacidad de la planta y la tecnología ( ) Proceso Convencional, ( ) Proceso de Co-corriente y ( ) Proceso de Contracorriente.....105
Figura 6.3. Costos de equipos en función de la capacidad y la tecnología ( ) etapa de reacción proceso convencional, ( ) etapa de reacción proceso de co-corriente, ( ) etapa de reacción proceso de contracorriente, ( ) etapa de separación proceso convencional y ( ) etapa de separación proceso co-corriente y contracorriente.....106
Figura 6.4. Costo de producción biodiésel ($ Costo de operación por kg de biodiésel producido) como función de la capacidad y el tipo de tecnología ( ) Proceso Convencional, ( ) Proceso de Co-corriente y ( ) Proceso de Contracorriente. 107
Figura 6.5. Flujo de caja del proyecto para veinte años de operación TIR 20% (◆) Proceso convencional, (■) Proceso co-corriente, (▲) Proceso contracorriente. Para una capacidad de 120,000 t/a. 108
Figura 6.6. Flujo de caja del proyecto para veinte años de operación TIR 20% (◆) Proceso convencional, (■) Proceso co-corriente, (▲) Proceso contracorriente. Para una capacidad de 80,000 t/a. 109
Figura 6.7. Flujo de caja del proyecto para veinte años de operación TIR 20% (◆) Proceso convencional, (■) Proceso cocorriente, (▲) Proceso contracorriente. Para una capacidad de 40,000 t/a. 110

Figura A. 1. Longitud en función de la capacidad para el reactor operado en cocorriente a diferentes diámetros (◆) 0.5 m, (■) 1m, (✱) 2 m (●) 3m, (▲) 4 m y (×) 5m. 115
Figura A. 2.Longitud en función de la capacidad para el reactor operado en contracorriente a diferentes diámetros (◆) 0.5 m, (■) 1m, (✱) 2 m (●) 3m, (▲) 4 m y (×) 5m..... 116

Figura C. 1 Diagrama de Flujo de proceso Convencional..... 120
Figura C. 2. Diagrama de Flujo Proceso Co-corriente. 121
Figura C. 3. Diagrama de Flujo Proceso Contracorriente. 122

Lista de tablas

Pág.

Tabla 1.1. Propiedades Biodiésel y Diésel.....6
Tabla 1.2 Estándares de calidad para biodiésel. 7
Tabla 3.1. Rutas de cálculo modificadas para la simulación 32
Tabla 3.2. Propiedades de los componentes involucrados en la simulación y error de los valores predichos (Aspen) y experimentales (Exp.) 33
Tabla 3.3. Parámetros de la ecuación de Andrade para el cálculo de la viscosidad de Triglicéridos y Metil esteres[75]. 34
Tabla 3.4. Constantes ecuación DIPPR para triglicéridos y Esteres metílicos 36
Tabla 3.5. Constantes ecuación DIPPR para triglicéridos y Esteres metílicos 38
Tabla 3.6. Condiciones de esterificación [80] 47
Tabla 3.7. Equipos utilizados en el proceso de esterificación en función del tipo de proceso. 47
Tabla 3.8. Parámetros y condiciones de transesterificación 49
Tabla 3.9. Condiciones de operación neutralización.....54
Tabla 4.1. Parámetros y constantes usadas para los procesos de cocorriente y contracorriente. 62
Tabla 5.1. Características del reactor de esterificación RE-100.....75
Tabla 5.2. Condiciones de operación y dimensiones de los equipos principales implementados en los tres procesos evaluados en el trabajo. Parte I.....84
Tabla 5.3. Condiciones de operación y dimensiones de los equipos principales implementados en los tres procesos evaluados en el trabajo. Parte II.....85
Tabla 5.4. Potencia (kJ/h) de los equipos implementados en la simulación. Parte I.....87
Tabla 5.5. Potencia (kJ/h) de los equipos implementados en la simulación. Parte II.....88
Tabla 6.1. Tipos de estimación de costos de un proyecto [64], [96].....95
Tabla 6.2. Parámetros de escalamiento para el proyecto, para 20 años de vida útil.....98
Tabla 6.3. Precios de las materias primas y utilidades 99
Tabla 6.4. Costos equipos involucrados en el proceso convencional para las tres capacidades. Parte I.....99
Tabla 6.5. Costos equipos involucrados en el proceso co-corriente para las tres capacidades. Parte I.....101
Tabla 6.6. Costos equipos involucrados en el proceso contracorriente para las tres capacidades. Parte I.....102
Tabla 6.7. Comparación del costo total de acuerdo a la tecnología implementada.....104

Tabla B.1. Especificaciones de la Torre TB-100 119

Tabla B.2. Especificaciones de la Torre TG-100 119

Tabla B.3 Especificaciones de la Torre TW-101 120

Tabla B.4. Especificaciones de la Torre TW-100 120

Tabla D.1. Materiales implementados en los equipos del proceso convencional y co-corriente. 126

Tabla D.2. Materiales implementados en los equipos del proceso contracorriente. 127

Introducción

En los últimos años se ha incrementado la demanda energética a nivel mundial, principalmente por las necesidades de sectores como el industrial, transporte y las necesidades de la era digital [1]. Para satisfacer la creciente demanda se ha usado intensivamente las fuentes de origen fósil, principalmente petróleo, gas natural y carbón mineral. Estas fuentes son limitadas, su uso genera problemas ambientales y están asociados a los efectos del calentamiento global [2], [3].

Estas situaciones han motivado a buscar fuentes alternativas que permitan suplir la demanda energética actual. Entre las fuentes alternativas se encuentra el biodiésel, un combustible líquido que puede ser utilizado en el sector transporte. En los últimos años se ha venido incrementado la producción y el consumo de este. Esto se debe a políticas implementadas por gobiernos para reducir los impactos ambientales que generan los combustibles fósiles y para disminuir la incertidumbre energética que se genera al depender de ellos [4].

El biodiésel es un combustible biodegradable, no tóxico y cuyas emisiones pueden ser menores que las del diésel en algunos compuestos como material particulado (MP), hidrocarburos (HC) y monóxido de carbono (CO) [5],[6]. Esto y el hecho de presentar propiedades fisicoquímicas similares a las del diésel, lo convierte en una opción para sustituir total o parcialmente al diésel. Colombia no ha sido ajena a esta tendencia. Desde el 1 de enero de 2008 se produce biodiésel a partir de aceite de palma de acuerdo a la ley 939 de 2004 [7]. Esta industria ha experimentado un crecimiento tanto a nivel de cultivos como industrial. Actualmente, en el país hay 12 plantas productoras de biodiésel [8].

Para la producción de biodiésel existe una gran variedad de procesos viables. Estos pueden utilizar diferentes tecnologías, que pueden ser combinadas entre sí para mejorar la eficiencia del proceso. Los procesos pueden ser continuos o discontinuos, dependiendo de la cantidad o la capacidad de producción. Independiente del proceso, la producción de biodiésel se divide en tres etapas: Acondicionamiento de materias primas, transformación química y separación y purificación del producto.

En la industria, la etapa de transformación química consiste en reducir la viscosidad de los aceites y grasas. Para resolver esto se pueden implementar tres métodos: Pirólisis, Microemulsiones y Transesterificación. La más utilizada en la industria es la transesterificación. La cual es una reacción que ocurre entre los aceites y grasas con un alcohol de cadena corta (con o sin catalizador) obteniendo como productos ésteres metílicos y glicerol [9], [10].

Las tecnologías existentes para la producción de biodiésel y las características de la reacción de transesterificación. Traen como consecuencia problemas de transferencia de masa y limitaciones en el equilibrio químico [11], [12]. Esto hace necesario implementar varias etapas de reacción, conllevando a que el proceso tenga una menor productividad y los costos de producción e inversión sean altos. Para resolver estos problemas se han implementado varias estrategias entre las cuales se encuentra reactores de membranas, destilación reactiva, absorción reactiva, reactores de lecho empacado rotatorios, entre otros [13], [14], [15].

Otra opción para la producción de biodiésel es el reactor de película líquido-líquido que puede operarse en co-corriente o contracorriente. Este tipo de reactor incrementa el área de contacto entre las dos fases mejorando la velocidad de reacciones. Cuando el reactor opera en co-corriente hay ausencia de gotas de la fase metanol en la fase aceite y viceversa; como consecuencia los tiempos de reacción se disminuyen [16], [11]. En el caso del proceso en contracorriente, al presentar una reacción y separación de manera simultánea, se mejoran la conversión y rendimiento.

Estos procesos se encuentran desarrollados a nivel de banco, y en la actualidad se finalizó el proyecto de investigación **ESCALADO DEL PROCESO DE PRODUCCIÓN CONTINÚO DE BIODIÉSEL EMPLEANDO REACTORES DE PELÍCULA LÍQUIDA DESCENDENTE**, código 308010020987, financiado por la División de Investigación Sede Bogotá- DIB, a través de la convocatoria FOMENTO DE UNA CULTURA DE LA INNOVACIÓN EN LA UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA 2013-2015, Modalidad 2. Proyectos de innovación en ejecución. El presente trabajo hace parte de ese proyecto.

El objetivo general de este trabajo final es simular y evaluar económicamente el proceso de producción de biodiésel utilizando reactores de película líquido-líquido operando en contracorriente y co-corriente, tanto para la etapa de transesterificación, como para las de neutralización y lavado. A su vez se realizara la simulación del proceso convencional el cual implementa reactores de tanque continuo agitados (CSTR) en la etapa de transesterificación y neutralización. Con el fin de tener el proceso convencional como base de comparación para los otros procesos.

Para cumplir con el objetivo del proyecto, el capítulo 1 presenta información general sobre el biodiésel, el mercado a nivel mundial y nacional, las rutas químicas para la obtención de biodiésel y los procesos de producción más empleados industrialmente. En este capítulo se presenta el resultado de la revisión bibliográfica tendiente a identificar los trabajos previos relacionados con la simulación del proceso de producción de biodiésel y su evaluación económica. Teniendo en cuenta que las etapas de purificación empleando reactores de película líquida-líquida, son algo novedoso de este trabajo, también se presentará el resultado de la revisión bibliográfica respecto a las etapas de neutralización y lavado del biodiésel.

En el capítulo 2 se plantea el problema de investigación y los objetivos general y específico de este trabajo, así como la metodología general del mismo. El capítulo 3 describe las etapas implementadas para llevar a cabo la simulación de los procesos en contracorriente y co-corriente, que incluyen la selección de los modelos termodinámicos y su validación, así como la descripción de los procesos a simular y las etapas de los mismos.

En el capítulo 4 se muestra la forma en que se implementaron los reactores de película líquida descendente en las simulaciones, así como los análisis de sensibilidad realizados y la manera en la que se establecieron las dimensiones de los reactores para los dos procesos y las tres capacidades evaluadas: 40,000, 80,000 y 120,000 t/año, que corresponden a los valores típicos de las plantas de producción en Colombia.

En el capítulo 5 se presentan los resultados de la simulación que, principalmente corresponde a los balances de masa y energía. También, se realiza el análisis de los resultados por medio del cálculo de indicadores de productividad. El capítulo 6 describe el desarrollo de la evaluación económica y los resultados de la misma. Finalmente se establecen las conclusiones y recomendaciones del trabajo.

1. Fundamentos Teóricos

El biodiésel se ha convertido en una alternativa atractiva para la sustitución de los combustibles fósiles y la disminución de la dependencia del petróleo como principal fuente de energía. Teniendo en cuenta estas razones, la comunidad científica se ha enfocado en el desarrollo y optimización de procesos de producción de biodiésel, así como en el establecimiento de los estándares y especificaciones necesarias para asegurar la calidad del biocombustible y la satisfacción del consumidor, considerando que el biodiésel es producido en plantas de escalas muy diversas a partir de grasas animales y aceites vegetales de diferentes orígenes y calidades.

El objetivo de este capítulo es dar una descripción general del biodiésel, estableciendo los estándares que este producto debe cumplir. Incluye una breve descripción del mercado de biodiésel a nivel local y mundial, de los procesos de producción que se usan actualmente, haciendo énfasis en la producción de biodiésel a través de la transesterificación, y de las materias primas más empleadas industrialmente.

1.1 Biodiésel

El biodiésel es un combustible líquido, biodegradable con bajo perfil de emisiones [17], [18]. Adicionalmente, tiene propiedades similares a las del diésel, como muestra la Tabla 1.1, lo que lo convierte en una alternativa para los combustibles fósiles que puede emplearse en los motores diésel de los vehículos actuales [19]. Está compuesto por monoalquil ésteres de ácidos grasos de cadena larga derivados de materias primas renovables, como aceites vegetales o grasas animales [20]. Se obtiene por una reacción entre los triglicéridos presentes en los aceites y grasas, y un alcohol simple monohídrico

[21]. La reacción puede darse en ausencia o presencia de un catalizador, en función de las condiciones de reacción.

El biodiésel tiene mejor lubricidad que el diésel, lo que reduce el desgaste de los inyectores e incrementa la vida útil del motor [22]. Adicionalmente, es más seguro de transportar y almacenar ya que tiene un mayor punto de inflamación que el diésel, como se observa en la Tabla 1.1. Sin embargo, al tener un contenido energético menor, su consumo puede ser ligeramente mayor.

Tabla 1.1. Propiedades Biodiésel y Diésel

Propiedad	Biodiésel	Diésel
Viscosidad Cinemática (40 °C) (cSt)[a]	4.43	2.46
Densidad (40 °C) (kg/m^3)[a]	880	836
Punto de ebullición (°C)[b]	302.2	181.5
Punto de inflamabilidad (°C)[a]	175	155
Numero de Cetanos[a]	42	59
Poder Calorífico[b]	39.84	45.27

[a] [23], [b] [24]

El biodiésel debe cumplir con estándares nacionales e internacionales, los cuales deben tenerse en cuenta durante el proceso de producción. En la Tabla 1.2 se encuentran las especificaciones de calidad para el biodiésel puro (B100) de acuerdo con los estándares de Estados Unidos ASTM D6751, Europa EN 14214 y Colombia NTC 5444.

El principal uso que se le da a los ésteres metílicos de ácidos grasos es como combustibles y como solventes. Adicionalmente, estos pueden utilizarse como materia prima para la producción de ésteres metílicos sulfonados, alcoholes grasos, jabones metálicos, aminas y amidas grasas [25], [26].

Tabla 1.2 Estándares de calidad para biodiésel.

Parámetro	Unidades	ASTM[a]	EN[b]	NTC[c]
Densidad (15 ℃)	Kg/m^3	No Reportado	860 -900	860 - 900
Número de Cetano, mínimo	Cetanos	No Reportado	51	47
Viscosidad (cinemática 40℃)	cSt	1.9 – 6.0	3.5 – 5.0	1.9 – 6.0
Contenido de agua	mg/kg	500		500
Punto de Inflamación, mínimo	(℃)	130	120	120
Punto de Nube	(℃)	Reportado	Reportado	Reportado
Temperatura de Destilación, máximo	(℃)	360	No Reportado	360
Contenido de Metanol, máximo	% p.	0.2	0.2	0.2
Contenido de Glicerol Total, máximo	% p.	0.240	0.25	0.25
Contenido de Monoglicéridos, máximo	%p.	0.4	0.8	0.8
Contenido de Diglicéridos, máximo	%p.	No Reportado	0.20	0.20
Contenido de Triglicéridos, máximo	%p.	No Reportado	0.20	0.20
Contenido de Ester, mínimo	%p.	No Reportado	96.5	96.5
Contenido de Na, máximo	mg/kg	5	5.0	5.0
Valor Ácido, máximo	mg de KOH/g	0.5	0.5	0.5

[a][27],[b] [28],[c][29].

1.1.1 Mercado de biodiésel a nivel mundial

En los últimos años la industria del biodiésel ha presentado un rápido crecimiento. La producción mundial se ha incrementado en promedio el 33% por año, en el periodo 2000 a 2012, como se muestra en la Figura 1.1. Para 2014, la producción global de biodiésel se incrementó en un 13% respecto al año anterior [30]. El mayor productor para el año 2014 fue Estados Unidos, seguido por Brasil, Alemania, Indonesia y Argentina, como se observa en la.

Las políticas implementadas por los diferentes gobiernos para aumentar la producción y consumo de biocombustibles, se ve reflejada en el aumento en la producción de biodiésel explica este comportamiento. En países como Brasil se establecieron políticas, para incrementar la mezcla de biodiésel con diésel fósil de B5 (5% en volumen) a B7 (7% en volumen). En Argentina la producción aumentó un 28% como respuesta a la política implementada para mezclas con un 10% de biodiésel. Este mismo fenómeno se presentó

en China [30]. El consumo de biodiésel en el mundo ha presentado la misma tendencia que se presenta en la producción.

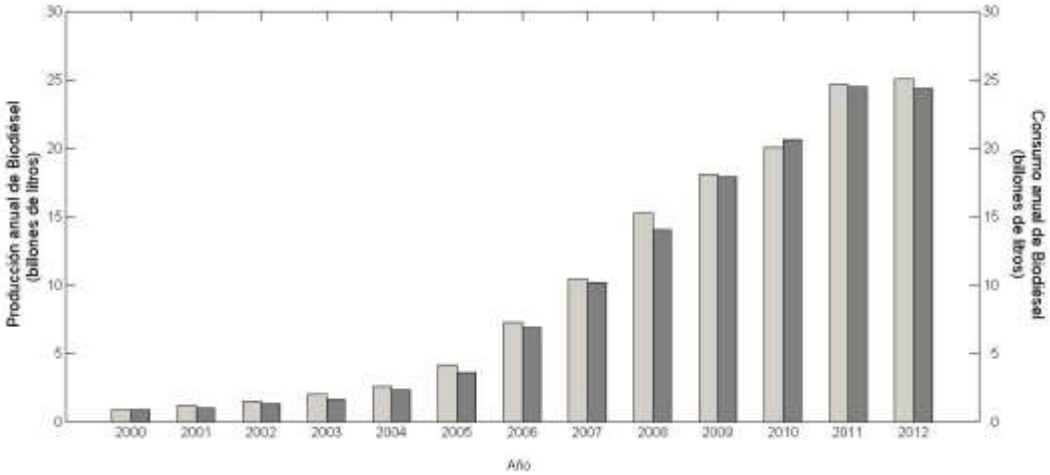


Figura 1.1 Producción Mundial de Biodiésel por año (▭) y Consumo anual de Biodiésel por año (▬) (Billones de litros por año) [31].

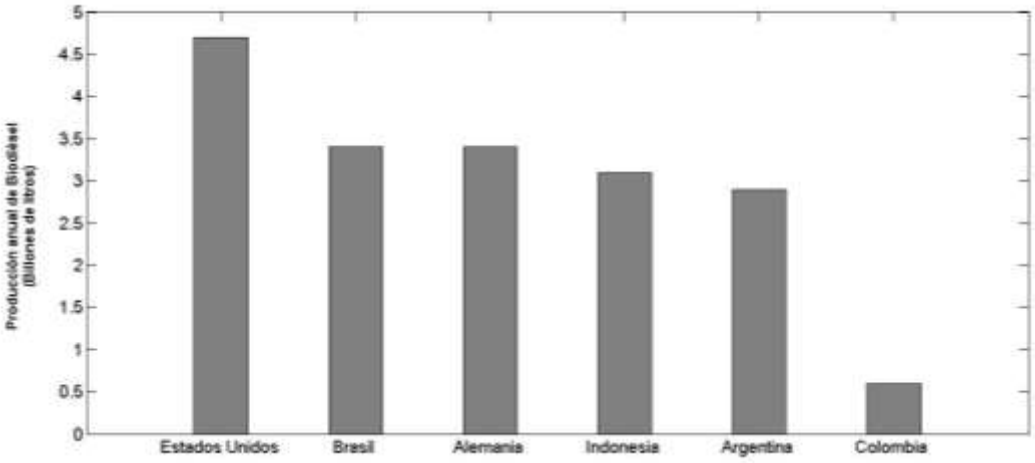


Figura 1.2 Mayores productores de biodiésel en mundo para el año 2014, por país (en millones de litros) [32].

La industria de los biocombustibles ha tenido crecimiento destacado, pero se debe en gran medida a las leyes e incentivos que ofrecen los gobiernos para fomentar su uso. Sin embargo, la sostenibilidad económica a largo plazo es incierta [33]. Para que este mercado sea más estable es necesario que se optimicen o mejoren los procesos de producción, para así reducir los costos de producción [10], [34].

1.1.2 Mercado de biodiésel a nivel mundial

Colombia no ha sido ajena a la tendencia mundial. Con el fin de disminuir la dependencia de los combustibles fósiles y mitigar los impactos que estos tienen en el medio ambiente, Colombia empezó a producir biodiésel a partir del año 2008 [7], [35], como se observa en la Figura 1.3. De acuerdo con la Unidad de Planeación Minero Energética de Colombia (UPME), El principal uso que se le da a este combustible en el país, está en el sector transporte [36], [37].

El sector transporte tiene una gran demanda energética, razón por la cual es la fuerza impulsora del uso y la producción de biodiésel. Para el año 2011 Colombia ya tenía instaladas seis plantas productoras [8], y como consecuencia, durante el periodo comprendido entre el 2008 a 2011 la producción de biodiésel se incrementó un 94% (información inferida de la Figura 1.3).

A partir del año 2012 la demanda y el consumo han permanecido constantes, como se observa en la Figura 1.3. Esto se ha presentado por la incertidumbre que se tiene respecto a los precios de los biocombustibles. Adicionalmente, se esperaba que gradualmente se presentara un incremento en la mezclas de biodiésel de 8% (B8) a 15% (B15) y 20% (B20). Sin embargo, este incremento no se ha dado, lo que ha ocasionado un lento crecimiento en el mercado del biodiésel.

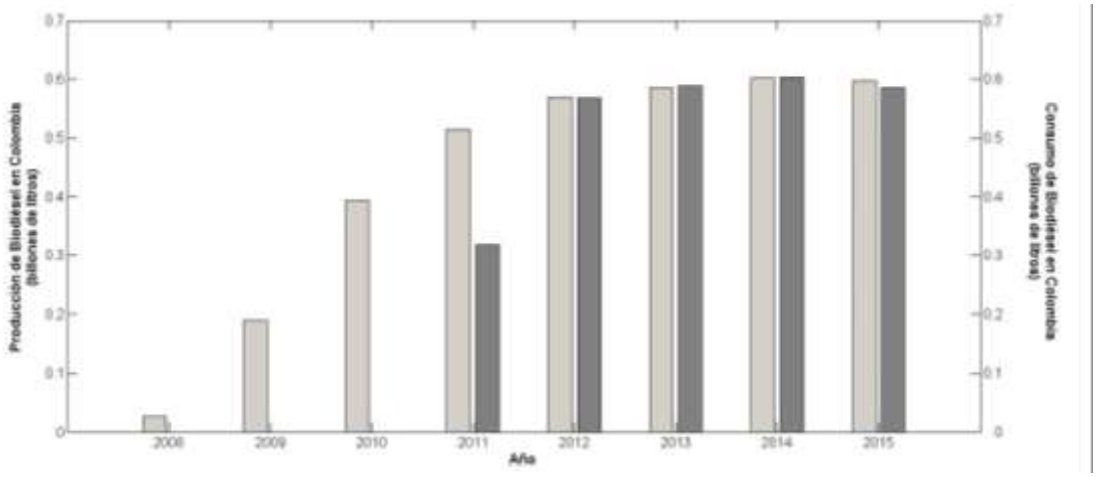


Figura 1.3. Producción de Biodiésel en Colombia por año (▭) y Consumo de Biodiésel en Colombia por año (▬) (Billones de litros por año) [8].

Colombia produce biodiésel a partir de aceite de palma. Para el año 2014 se tenían 477,000 Hectáreas cultivadas con palma de aceite [38], y se espera que las zonas cultivadas aumenten con el fin de cumplir la Ley 93 de 2005 que establece que para el año 2020 las mezclas de diésel fósil con biodiésel se aumenten hasta un 20%. Por lo tanto la producción de biodiésel debe aumentar y sus procesos deben ser más eficientes para tener una mayor rentabilidad.

1.2 Procesos de producción de biodiésel

En la actualidad existen varios procesos que permiten el uso de biodiésel en motores de vehículos diésel, entre los que se encuentran los siguientes [19], [39]:

- Microemulsiones de alcoholes, aceites y diésel.
- Transesterificación de aceites vegetales con metanol.
- Producción de biodiésel avanzado por ruptura termo catalítica de aceites vegetales.

De estas, la más empleada industrialmente es la transesterificación de aceites vegetales.

1.2.1 Producción de ésteres metílicos de ácidos grasos

Los ésteres metílicos de ácidos grasos se producen por transesterificación de triglicéridos, esterificación de ácidos grasos o transesterificación de aceites y grasas con acetato de metilo [40],[41]. En la Figura 1.4 se muestran estas tres reacciones. Para la transesterificación de triglicéridos se presenta la reacción general.

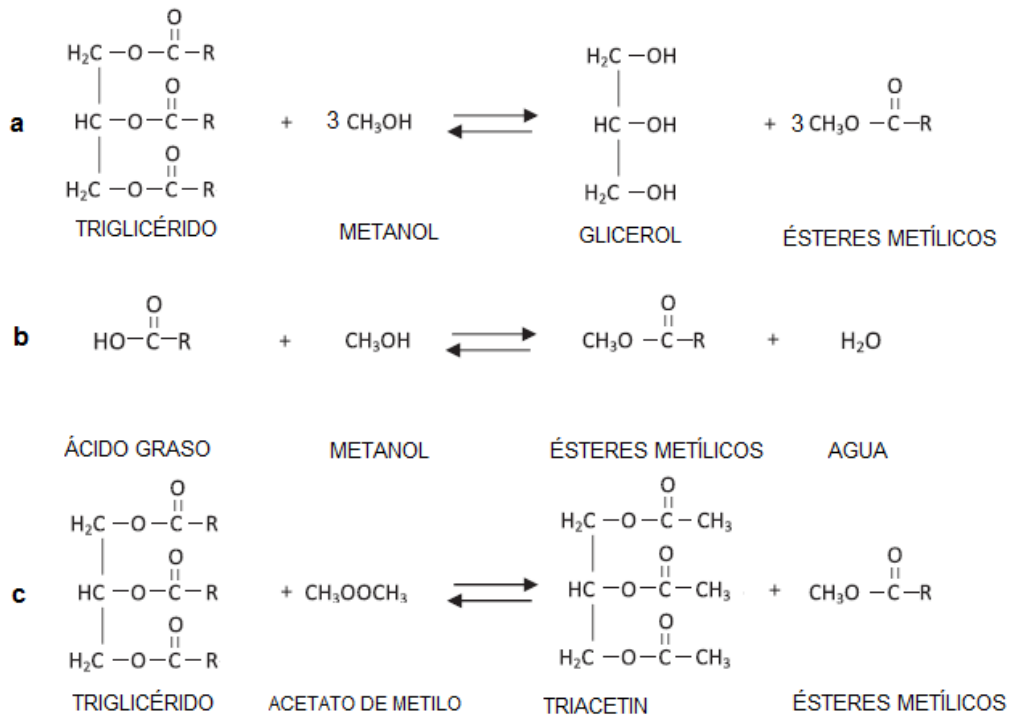


Figura 1.4. Reacciones utilizadas para la producción de ésteres metílicos de ácidos grasos: Transesterificación (a), Esterificación (b) y Transesterificación con acetato de metilo (c).

El proceso de transesterificación es el más desarrollado y utilizado en la industria, como se mencionó anteriormente. Las otras dos opciones pueden contribuir a resolver los problemas que se presentan con la transesterificación de triglicéridos específicamente la baja conversión y rendimiento, y la formación de jabones con materias primas con altos contenidos de ácidos grasos libres y agua, y permiten el aprovechamiento de materias primas con las características ya mencionadas.

La transesterificación es una reacción entre glicéridos y un alcohol de cadena corta, generalmente metanol. Esta reacción es el resultado de tres reacciones consecutivas en

donde los triglicéridos se convierten en diglicéridos, los diglicéridos en monoglicéridos y finalmente los monoglicéridos se convierten en glicerol. En cada reacción se forma una mol de ésteres metílicos y se consume un mol de alcohol, como se observa en la Figura 1.5.

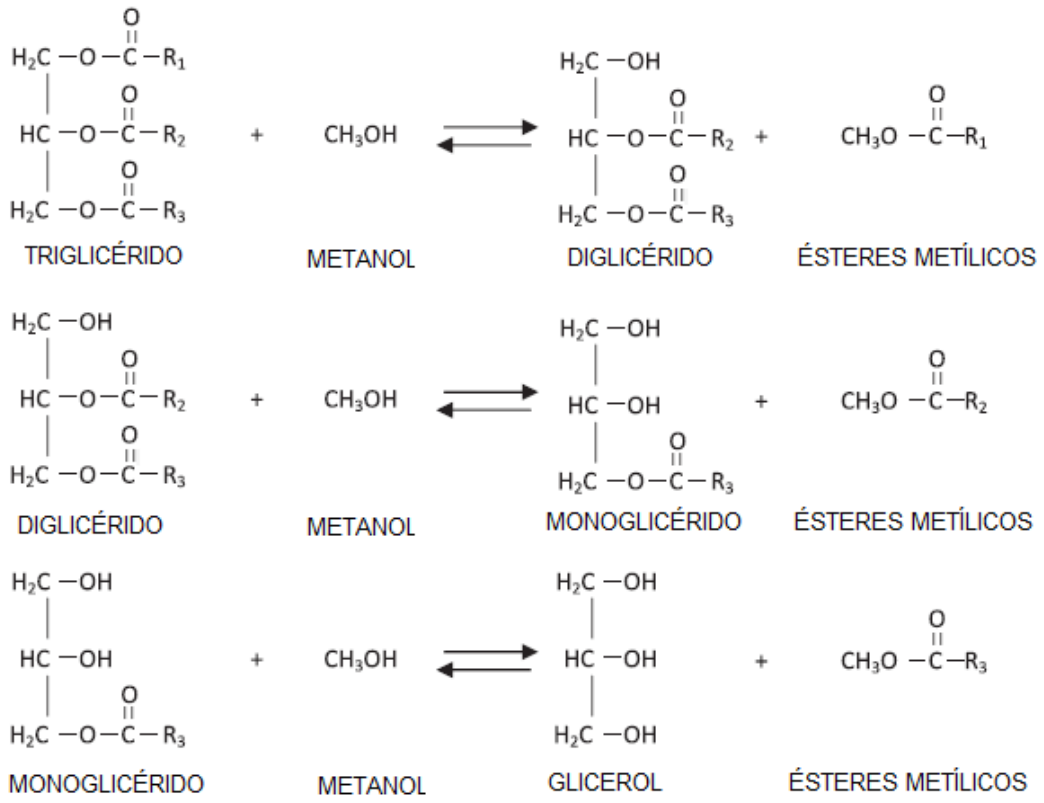


Figura 1.5. Esquema transesterificación de triglicéridos

1.2.2 Procesos de producción de biodiésel por medio de la reacción de transesterificación

Existen varios procesos para llevar a cabo la reacción de transesterificación. Los procesos se clasifican de acuerdo con el catalizador empleado en aquellos que usan catálisis ácida, básica, enzimática, heterogénea o procesos no catalizados como la alcohólisis supercrítica. La más empleada industrialmente es la catálisis básica con etóxidos de sodio o potasio, que corresponde a catálisis homogénea.

1.2.2.1 Catálisis básica

La transesterificación por medio de catálisis básica emplea catalizadores alcalinos como el metóxido de sodio, metóxido de potasio e hidróxido de sodio, entre otros [42]. Las ventajas que trae el uso de estos catalizadores son las siguientes:

- Presenta altos rendimientos y cortos tiempos de reacción.
- Condiciones de operación moderada.
- No hay formación de agua durante la reacción.
- Bajos costos.

Sin embargo, también puede ocasionar una serie de inconvenientes como los siguientes:

- Sensibilidad a la presencia de agua y ácidos grasos libres (AGL), estos pueden ocasionar la formación de jabones.
- La separación y purificación de los productos es compleja y demanda gran cantidad de energía.

Se ha encontrado que las condiciones bajo las cuales se puede llevar a cabo las reacciones de transesterificación utilizando catalizadores básicos homogéneos son las siguientes: relaciones molar alcohol-aceite 6:1, temperaturas de operación 60°C concentración del catalizador entre 0.3 y 1% en peso con respecto al aceite, dependiendo del tipo de materia prima utilizada, tiempo de reacción es 60 minutos y contenido de AGL menor al 3% [42], [43].

1.2.3 Procesos de producción de biodiésel por medio de la reacción de transesterificación

Los procesos industriales para la producción de biodiésel implementan en su mayoría catalizadores básicos homogéneos y metanol [21], [34], [44]. Estos procesos pueden dividirse en las siguientes etapas: (i) Etapa de reacción, (ii) Separación y neutralización, (iii) Lavado y purificación de biodiésel. Un diagrama simplificado se presenta en la Figura 1.6.

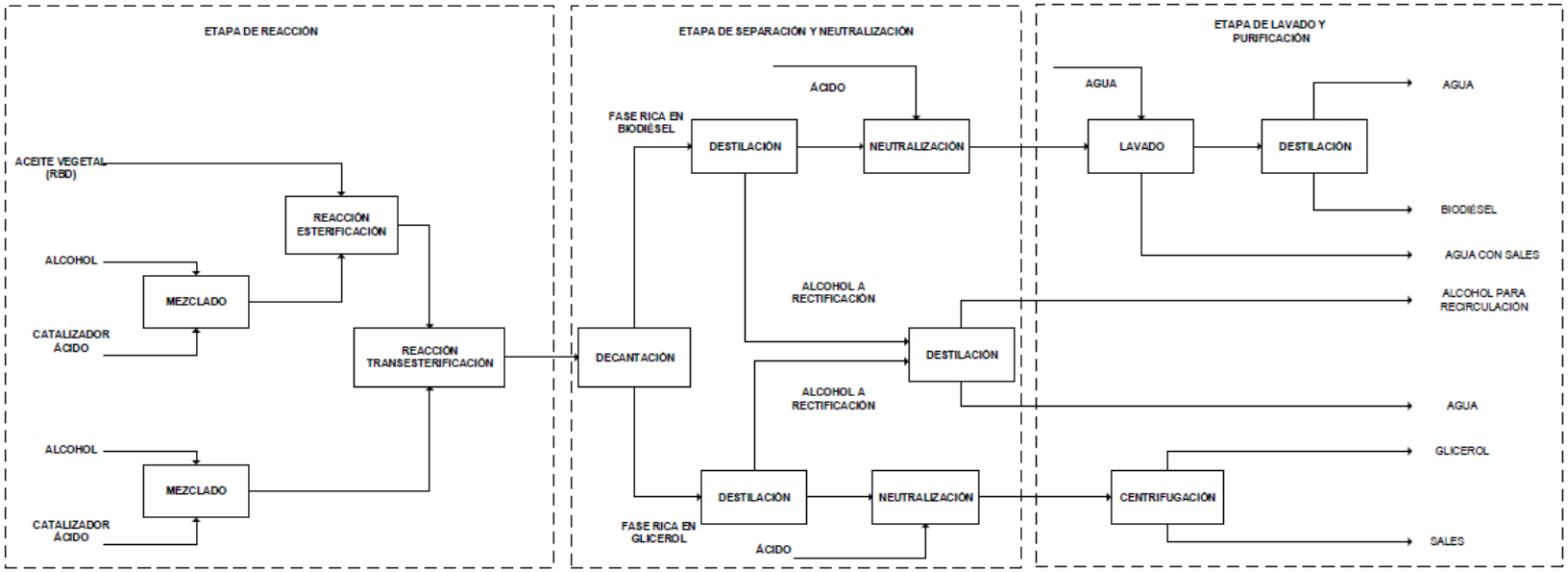


Figura 1.6. Diagrama de operaciones simplificado para un proceso de produccion de biodiésel utilizando catalizadores basicos.

Cuando el contenido de AGL es mayor al 3%, en la primera etapa se realiza la mezcla de un catalizador ácido, generalmente ácido sulfúrico, con alcohol para la esterificación de los AGL. Posteriormente se mezcla el catalizador básico con el alcohol para la reacción de transesterificación. Estas reacciones se realizan en tanques agitados equipados con sistemas de calentamiento.

En la reacción de transesterificación se obtienen biodiésel y glicerol. Sin embargo, pueden presentarse reacciones indeseadas entre los ácidos grasos libres y el catalizador, como se presenta en la Figura 1.7, dando lugar a la formación de jabones y agua. Estos generan problemas en la separación y el producto final no puede contenerlos.

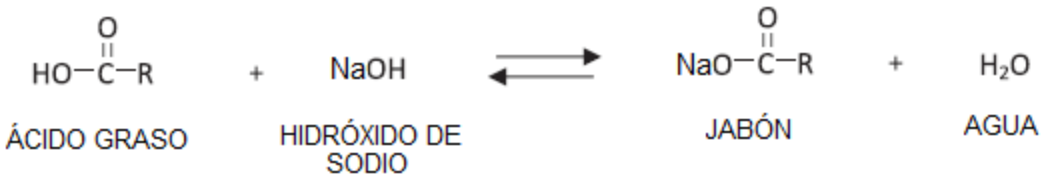


Figura 1.7. Reacción de neutralización de ácidos grasos libres

Producto de la reacción de transesterificación se obtienen dos fases: una fase rica en biodiésel y otra rica en glicerol. La diferencia de densidades permite realizar una separación por decantación. Las dos corrientes obtenidas se llevan a etapas de neutralización y destilación.

La etapa de neutralización neutraliza el catalizador, siguiendo la reacción presentada en la Figura 1.8, y transforma los jabones en AGL. La etapa de destilación recupera el metanol en exceso, que se recircula a la etapa de reacción. Sin embargo, es necesario realizar una purificación por medio de destilación con el fin de remover el agua presente en el alcohol.

Figura 1.8. Reacción de neutralización del catalizador

La corriente rica en biodiésel se lleva a un proceso de lavado en el cual se remueven las sales formadas en la reacción de neutralización y los jabones formados en la reacción de saponificación de ácidos grasos que no se transformaron en AGL.

Posterior al lavado es necesario remover el exceso de agua presente en la corriente con el fin de cumplir la normatividad presentada en la Tabla 1.2**¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.**. Este proceso se realiza por medio de una destilación. Para la corriente de glicerol, posterior a la neutralización y a la destilación se realiza una etapa de centrifugación, por medio de la cual se separan las sales y el glicerol crudo.

La transesterificación convencional de aceites y grasas se realiza en procesos continuos o por lotes en reactores de tanque agitado en más de una etapa de reacción debido a las características del equilibrio químico. Los tiempos de reacción y separación oscilan entre las 8 y 12 horas [21], [39], [44], [45], [46]. Cuando la producción de la planta es superior a 4 millones de litros por año (3,440 t/a) se pueden realizar procesos continuos [21], en reactores de tanque agitados de flujo continuo (CSTR) o tubulares [21], [47]. La reacción de transesterificación se realiza a presión atmosférica. Sin embargo, al aumentar la presión del sistema puede aumentarse la temperatura, lo que mejora la solubilidad y como consecuencia la velocidad de reacción. No obstante, para lograr altas conversiones y rendimientos se requiere implementar varias etapas de reacción [21], [48].

La reacción de transesterificación presenta una serie de inconvenientes. En la reacción hay presencia de tres fases: una fase rica en aceites o grasas, la otra fase rica en el alcohol y finalmente una fase rica en biodiésel y glicerol [49], [50]. La inmiscibilidad entre las fases

reaccionantes ha sido un problema que ha sido investigado y se han encontrado una serie de alternativas para resolverlo.

Entre esas se encuentra la adición de co-solventes que mejoran la velocidad de reacción y disminuyen la temperatura de reacción en comparación con los procesos en condiciones supercríticas [51], [52]. Aunque estos procesos mejoran la velocidad de reacción, incrementan el número de operaciones de separación. Al agregar co-solventes los equipos aumentan su volumen [21], [53], [54], lo que disminuye la productividad.

Otra manera es incrementar el área interfacial por medio de empaques y membranas [55]. Aunque estas últimas son efectivas se presentan problemas de estabilidad y ensuciamiento. También se han implementado agitadores mecánicos, reactores de disco o utilización de ultrasonido [56], [57], [58]. Estos últimos incrementan la formación de jabones y requieren altos consumos de catalizador [10], y en muchos casos no tienen aplicación a escala industrial.

Una alternativa para incrementar el área de contacto son los reactores de película líquido-líquido que puede operarse en co-corriente o contracorriente. Este tipo de reactor incrementa el área de contacto entre las dos fases mejorando la velocidad de reacciones. Cuando el reactor opera en flujo co-corriente hay ausencia de gotas de la fase metanol en la fase aceite y en sentido inverso, como consecuencia los tiempo de reacción se disminuyen [16], [11], y la transferencia de masa mejora.

Con el objetivo de desarrollar estos procesos en escala industrial, se realiza un estudio de viabilidad técnica y económica. La evaluación económica de la producción de biodiésel ha sido evaluada implementado diferentes tipos de tecnologías, materias primas y capacidades de producción. Zhang *et al* [59] realizó la evaluación económica de cuatro diferentes plantas de producción de biodiésel que implementan diferentes tipos de materias primas. Lee *et al* [60] evaluó la viabilidad económica del proceso utilizando aceite vegetal virgen y reutilizado en un proceso con metanol supercrítico. West *et al* [61] estudió cuatro procesos de biodiésel en los cuales se varia el tipo de catálisis empleada (catálisis

homogénea acida y básica, catálisis heterogénea) y un proceso que no emplea catalizador (metanol en condiciones supercríticas). Kasteren *et al* [62] realizaron la evaluación económica del proceso convencional de biodiésel de tres plantas con diferentes capacidades.

Aunque los documentos encontrados en la literatura abierta, se han enfocado en la evaluación económica del proceso convencional, han empleado diferentes materias primas y configuraciones de proceso, son pocos los que presenta una evaluación económica implementando nuevas tecnologías para el proceso de producción.

2. Planteamiento del problema

Desde 2004, el Grupo de Procesos Químicos y Bioquímicos del Departamento de Ingeniería Química y Ambiental, viene desarrollando actividades de investigación y desarrollo del proceso de producción de biodiésel por transesterificación de aceites y grasas. Estas actividades han sido financiadas por la Universidad y Colciencias a través de diferentes proyectos de investigación, pero especialmente con los proyectos:

- Evaluación de un reactor de película líquida descendente para la producción continúa de ésteres metílicos de ácidos grasos.
- Obtención de ésteres surfactantes a partir de aceite de palma.
- Producción de biodiésel por extracción reactiva en un reactor de película líquida operado en contracorriente.

Entre los resultados obtenidos se destacan las patentes:

- **Proceso continuo para la producción de alquil ésteres de compuestos grasos empleando reactores de película líquida descendente**, asignada por la Superintendencia de Industria y Comercio, Resolución 60699 de 31 de octubre de 2011.

- **Sistema de reacción para la producción de alquil ésteres de ácidos grasos empleando un reactor de película líquida operado en contracorriente**, asignada por la Superintendencia de Industria y Comercio, Resolución 98667 de 18 de diciembre de 2015.

En estas dos patentes se describen los procesos continuos de producción de biodiésel en reactores de película líquida con esquemas de flujo en contracorriente y paralelo, con base en los resultados obtenidos en sistemas de reacción a nivel de banco (hasta 5 kg/h) y en modelos que permitieron la simulación del proceso.

Para avanzar en el proceso de implementación de los dos procesos a nivel industrial, es necesario el diseño, construcción y evaluación de los mismos en escala piloto, y la simulación de los mismos con capacidades de producción típicas del nivel industrial, con el fin de tener datos que permitan establecer los consumos de materia y energía, calcular indicadores de productividad y evaluar económicamente, todo esto en comparación con el proceso convencional que emplea reactores (CSTR) con varias etapas de reacción para lograr las conversiones y rendimientos requeridos de acuerdo con las especificaciones del producto.

En este trabajo final de maestría, se realizará el diseño conceptual del proceso de producción de biodiésel empleando reactores de película líquida-líquida operados en co-corriente y contracorriente a escala industrial. Se realizará la simulación de los dos procesos que emplean reactores de película líquida-líquida y del proceso convencional en el software Aspen Plus® V 8.4, y con base en los resultados, se hará su evaluación económica.

2.1 Objetivo general

El objetivo general del presente trabajo es simular y evaluar económicamente el proceso de producción de biodiésel utilizando reactores de película líquida operando en contra-corriente y cocorriente, tanto para la etapa de transesterificación, como para las de neutralización y lavado.

A su vez se realizará la simulación del proceso convencional, el cual implementa reactores CSTR en la etapa de transesterificación y neutralización, con el fin de tener este proceso como base de comparación para los otros dos.

2.1.1 Objetivos específicos

- Simular en Aspen Plus® un sistema de producción de biodiésel a partir de aceite de palma, implementando reactores de película líquida-líquida operados en cocorriente, para tres capacidades de producción típicos a nivel industrial.

- Simular en Aspen Plus® un sistema de producción de biodiésel a partir de aceite de palma, implementando reactores de película líquida-líquida operados en contracorriente para tres capacidades de producción típicos a nivel industrial.

- Definir la forma en que se implementarán los reactores de película líquida descendente en las dos simulaciones, de tal forma que permite realizar un análisis de sensibilidad y establecer las dimensiones para las tres capacidades de producción.

- Determinar los indicadores de rentabilidad de los procesos y compararlos con los de un proceso convencional que emplea reactores de tanque agitado.

2.1.2 Metodología

Para el desarrollo de la tesis y el cumplimiento de los objetivos, el trabajo se dividió en cinco etapas que se describen a continuación:

1. Revisión bibliográfica: En esta etapa se realiza la búsqueda y recopilación de información general del proceso, propiedades termodinámicas, física y químicas, así como cinéticas de reacción que constituyen una etapa fundamental para la posterior simulación, equilibrios de fases, etc.

2. Diseño conceptual de los procesos: En esta fase del proyecto se definirán los diagramas de bloques de los tres procesos a simular. Se definirá cada una de las unidades de operación y sus condiciones de operación.

3. Validación de las propiedades de los componentes involucrados en la simulación y del equilibrio líquido-líquido y líquido-vapor: en esta etapa se comparan los valores que predice la simulación con los reportados en la literatura y que corresponden a datos experimentales, con el fin de asegurar que los resultados obtenidos sean representativos del comportamiento real.

4. Implementación de los reactores de película líquida descendente en la simulación: en esta fase se define como se simularán los reactores de película líquida descendente, ya que son equipos que no se encuentran en la herramienta Aspen Plus ® V8.4.

5. Simulación de los procesos: En esta etapa se implementarán los procesos diseñados en el simulador comercial Aspen Plus ® V8.4, para tres capacidades de producción típicas de la industria del biodiésel en Colombia: 40,000, 80,000 y 120,000 t/año

6. Evaluación económica: Se realiza la evaluación económica de los tres procesos y de las tres capacidades propuestas, empleando la herramienta Aspen In-Plant Cost Estimator.

7. Análisis de resultados: En la etapa final realiza el análisis de los resultados obtenidos, se compararán con el proceso convencional y se definirán las conclusiones y recomendaciones del proyecto.

3. Diseño conceptual del proceso y desarrollo de las etapas de simulación.

En la actualidad el diseño de procesos químicos debe tener en cuenta varios aspectos que los hagan sostenibles en las dimensiones económica, ambiental y social. Con base en este requerimiento, el diseño de procesos ha cambiado las metodologías y herramientas empleadas tradicionalmente, incorporando aspectos que permitan integrar las dimensiones previamente mencionadas.

Integrar estos factores implica el desarrollo de métodos conceptuales e implementación de herramientas informáticas, dando lugar a lo que hoy en día se conoce como Ingeniería de Sistemas de Proceso (PSE por sus iniciales en inglés). Las metodologías y herramientas de PSE implican el uso intensivo de la simulación de procesos, que complementan y potencias las herrramientas empleadas tradicionalmente. La combinación de diseño y simulación permite entender el comportamiento de los procesos y explorar alternativas de manera rápida, que permite obtener soluciones innovadoras y eficaces [63].

En este capítulo se presentan los diseños conceptuales de los procesos de producción de biodiésel que emplean reactores de película líquida descendente operados en co-corriente y contracorriente, previamente desarrollados y protegidos mediante patentes por la Universidad Nacional de Colombia, y que han sido evaluados e implementados a escala de banco. Además, presenta la metodología utilizada para el desarrollo de la simulación y evaluación económica.

A lo largo del capítulo se presentan los diagramas de bloques del proceso para los tres procesos que se simularán y evaluarán, así como la etapa de validación de las propiedades de los compuestos y equilibrios de fases involucrados en ellos.

3.1 Diseño conceptual del proceso de producción de biodiésel

Para el diseño del proceso de producción de biodiésel se implementa como ruta química la transesterificación de triglicéridos con metanol empleando catalizadores básicos homogéneos. En el diagrama de bloques que se muestra en Figura 3.1, se presenta el proceso general que se implementa en los tres procesos que se simularán y evaluarán económicamente en este trabajo: en el proceso convencional se emplea reactores CSTR, y los dos procesos que incorporan reactores de película líquida descendente. Las diferencias en estos tres procesos pueden observarse en los diagramas de flujo de proceso (PFD), puesto que el uso de diferentes tipos de reactores con llevan modificaciones en las etapas de reacción, separación y purificación.

En la Figura 3.1 se identifican 3 etapas: Etapa I, que incluye la adecuación de materias primas y la reacción de transesterificación; Etapa II, que corresponde a la separación de las fases efluentes del reactor; y Etapa III, purificación de las fases ricas en biodiésel y glicerol. A continuación se describe detalladamente el proceso.

3.1.1 Materias primas

Las materias primas utilizadas en el proceso son aceite de palma, metanol, ácido sulfúrico, hidróxido de sodio y agua. El aceite de palma es la fuente de triglicéridos seleccionada por ser la más abundante en el país. Se selecciona metanol como materia prima para la transesterificación por ser la más empleada industrialmente por su bajo costo. El ácido sulfúrico y el hidróxido de sodio se emplean como catalizadores en la esterificación y transesterificación, respectivamente, porque con

ellos se realizó el desarrollo del proceso a nivel de laboratorio y banco, y la información de la cinética desarrollada por el grupo de investigación corresponde a estos dos compuestos. Sin embargo, la implementación industrial se hará con metóxido de sodio que disminuye los tiempos empleados en el proceso.

3.1.2 Etapa I

La primera etapa incluye la adecuación de las materias primas, que deben llevarse a la temperatura de reacción. Adicionalmente debe verificarse que estas cumplan con las siguientes condiciones: El aceite de palma debe tener un contenido de ácidos grasos libres (AGL) menor al 3% [21]. El ácido sulfúrico, el hidróxido de sodio y el metanol deben tener una pureza superior al 99%.

Si el aceite tiene una acidez superior, se lleva a una etapa de esterificación en donde el contenido de AGL se reduce por su transformación en ésteres metílicos de ácidos grasos por esterificación con metanol empleando ácido sulfúrico como catalizador. Luego se procede a realizar el proceso de transesterificación con metanol e hidróxido de sodio como catalizador. De este proceso se obtienen dos fases: una liviana que contiene principalmente biodiésel y una pesada que contiene el glicerol formado. Estas fases deben ser separadas para su posterior purificación. Las condiciones de operación de los las operaciones que constituyen la Etapa I pueden observarse en la Figura 3.1.

3.1.3 Etapa II

En esta etapa, las fases liviana y pesada se separan por decantación y se someten, por separado, a un proceso de neutralización del catalizador básico empleando ácido sulfúrico disuelto en metanol. Una vez neutralizada, la fase liviana se destila

para retirar el metanol presente, que corresponde al metanol en exceso de la transesterificación y al adicionado en la neutralización. Mientras tanto la corriente pesada se centrifuga para remover las sales formadas en el proceso de neutralización. Finalizada la remoción de las sales, la corriente pesada se destila para remover el metanol.

Al destilar la corriente liviana se obtiene dos corrientes una por cima, rica en metanol, y otra por fondos, rica en biodiésel. De igual manera al destilar la corriente pesada se obtienen una corriente rica en metanol y una rica en glicerol. Las corrientes ricas en metanol se mezclan y destilan nuevamente para remover el agua presente. Finalmente la corriente de metanol purifica es recirculada al proceso, con el fin de reducir el consumo del mismo. Las condiciones de estas operaciones se presentan en la Figura 3.1

3.1.4 Etapa III

El objetivo de esta etapa es remover los jabones y sales presentes en la corriente de biodiesel, este proceso se realiza por medio de un lavado con agua. La fase liviana, rica en biodiésel libre de jabones y sales se lleva a destilación para remover el exceso de agua presente (con respecto a la especificación de la Figura 3.1

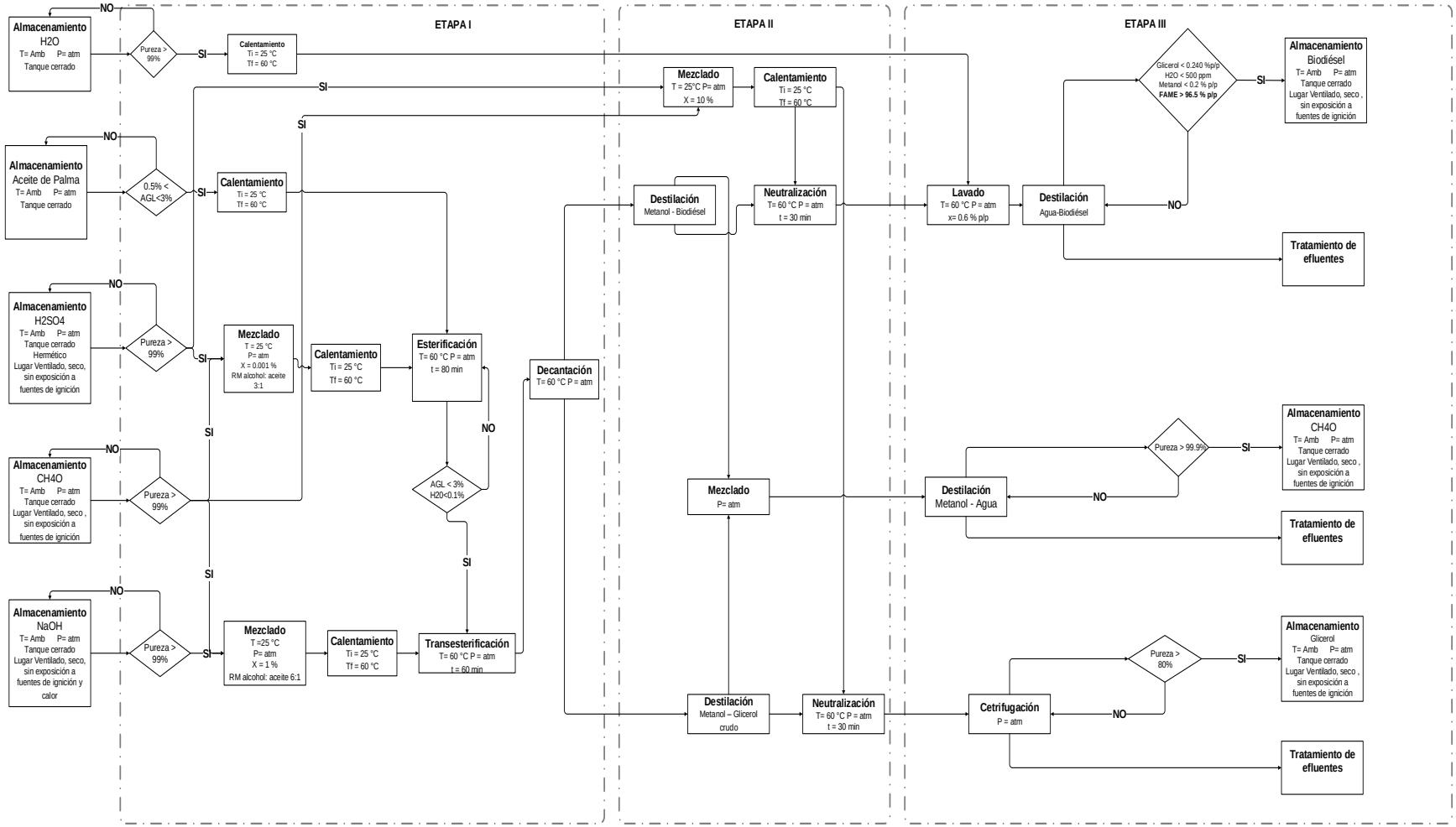


Figura 3.1 Diagrama de flujo del proceso simular.

3.2 Desarrollo proceso de simulación

La simulación es un modelo matemático del proceso que intenta predecir cómo este se comportaría en la realidad. Es una herramienta útil que permite analizar, ya sea de manera individual o global, las operaciones unitarias incluidas en un proceso. Además permite obtener de manera rápida los balances de masa y energía, a través de los cuales se adquiere información acerca de la viabilidad del proceso y de su eficiencia. Estos resultados son valiosos ya que pueden mejorar, el diseño de proceso o del producto, optimizar y evaluar la posibilidad de escalar el proceso [64], [65].

Existen muchas herramientas comerciales para realizar la simulación de los procesos de transformación química. Entre estas están Aspen Plus ®, IPSEpro ®, gPROMS, ProMax. Para el presente proyecto se utilizara el software Aspen Plus®.

Para realizar una simulación debe seguirse el algoritmo presentado en la Figura 3.1. El primer paso es la selección de los componentes que representan el aceite de palma y el biodiésel, considerándolos como una mezcla de triglicéridos y ésteres metílicos, respectivamente. Una vez seleccionados los componentes debe definirse el modelo y las rutas termodinámicas que permiten el cálculo de propiedades de los compuestos. Posteriormente, se comparan las propiedades y equilibrios líquido-líquido y líquido-vapor que predice la simulación con los experimentales.

Posterior a lo realizado anteriormente, se implementan uno a uno y de forma secuencial, los equipos en los que tienen lugar las operaciones. Finalmente, se incorporan los reciclos, lo que permite obtener como resultados los balances de masa y energía, las dimensiones de los equipos y las condiciones de operación de estos, base para desarrollar el análisis económico del proceso. A continuación se describe cada una de estos pasos para las simulaciones que se hacen en este trabajo.

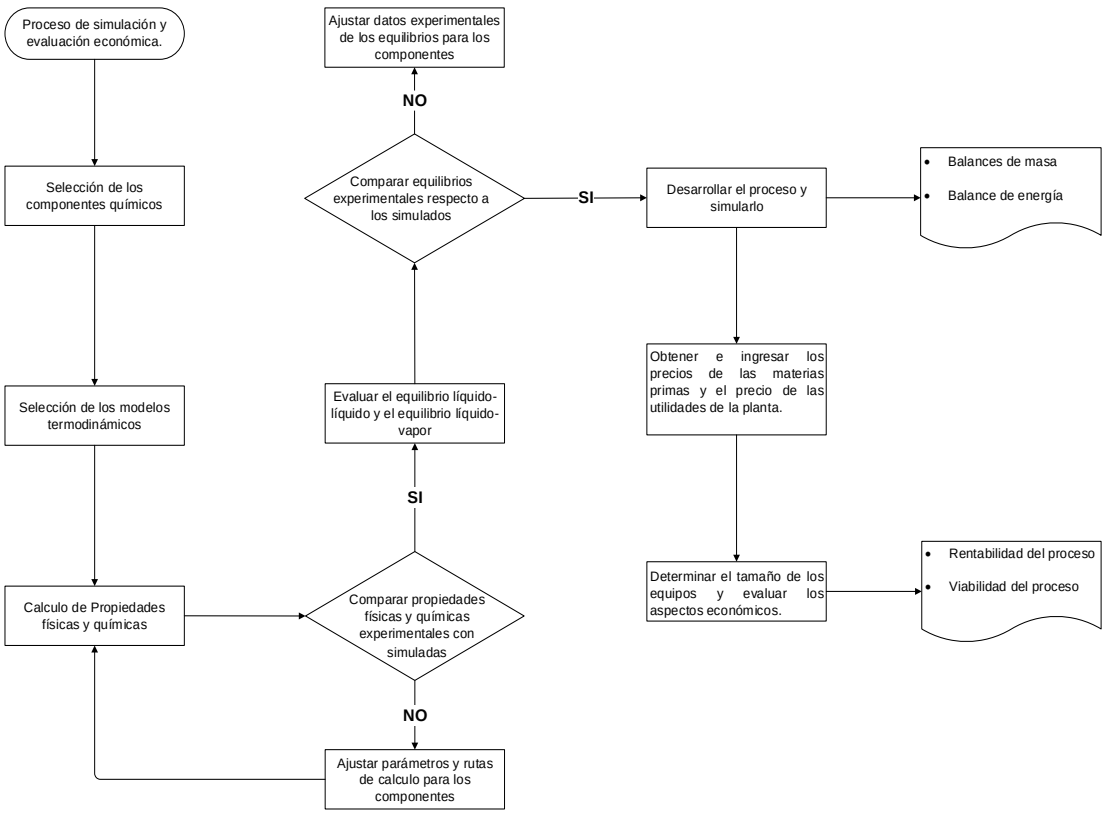


Figura 3.1. Algoritmo implementado en el proceso de simulación y evaluación económica.

3.2.1 Definición de los compuestos utilizados en la simulación

El aceite de palma que se empleará tendrá la composición reportada por Benjumea et *al* [66]. Los triglicéridos, que tienen mayor proporción en el aceite son los que tienen radicales provenientes del ácido palmítico y del ácido oleico con porcentajes en peso entre el 41.8 – 46.8 y 37.3 – 10.8 respectivamente [66]. Los derivados monoacílicos de estos radicales, fueron utilizados como componentes modelo para los triglicéridos, diglicéridos y monoglicéridos, así como el ácido palmítico y oleico, y el metil palmitato y oleato. Por ejemplo, para los triglicéridos se usó una mezcla de tripalmitina y trioleína. Adicionalmente, la simulación incluyó metanol, ácido sulfúrico, hidróxido de sodio, agua y jabones del ácido palmítico y oleico. En Aspen Plus® se encuentran la mayoría de los componentes mencionados, pero no los jabones, razón por la cual se crearon, definiendo sus propiedades.

3.2.2 Modelos Termodinámicos

Para realizar la simulación de un proceso es necesario disponer de las propiedades fisicoquímicas y termodinámicas de los compuestos, y las mezclas que hacen parte del mismo. La selección adecuada del modelo termodinámico durante el proceso de simulación es necesaria como punto de partida. Una selección adecuada del modelo termodinámico permite representar de manera precisa el proceso.

Los modelos termodinámicos son desarrollos matemáticos que permiten evaluar el comportamiento de las propiedades de una sustancia pura o mezcla bajo ciertas condiciones de presión y temperatura [67]. Adicionalmente el uso de modelos permite predecir los equilibrios de fase, que son datos fundamentales para la simulación. Así, el siguiente paso en la simulación una vez seleccionado el modelo termodinámico, es validar las propiedades de los componentes puros y de sus mezclas, comparándolos con valores experimentales [68], [69], [70], [71].

Uno de los métodos más conocidos para seleccionar un modelo termodinámicos es el desarrollado por Eric Carlson, ingeniero de Aspen Technology® [67]. Este método se presenta en la Figura 3.2 y se utilizó en este trabajo. Se desarrolla a partir de la estructura molecular del biodiésel. Los compuestos que lo constituyen, metilpalmitato y metiloleato, son moléculas no polares. El glicerol y el metanol son moléculas polares no electrolíticas. Las condiciones de operación son menores a los 10 bar. En estas condiciones, se recomienda como modelo termodinámico UNIFAC LLE [67]. En la literatura, los sistemas de metanol, glicerol y metil ésteres han sido estudiados por Imahara *et al* [72] y Kuramochi *et al* [73] y se reporta que el mejor modelo para representa su equilibrio líquido-vapor es el Dortmund-UNIFAC.

Así, para la presente simulación se utilizó el modelo UNIFAC. La validación se hizo comparando datos experimentales con los datos predichos por Aspen Properties 8.4®, tanto para las propiedades, como para el equilibrio líquido-líquido del sistema metil

palmitato, glicerol y metanol. El mismo procedimiento se utilizó para el equilibrio líquido-vapor, utilizando los datos reportados por Coelho *et al* [74]. Los resultados se muestran a continuación.

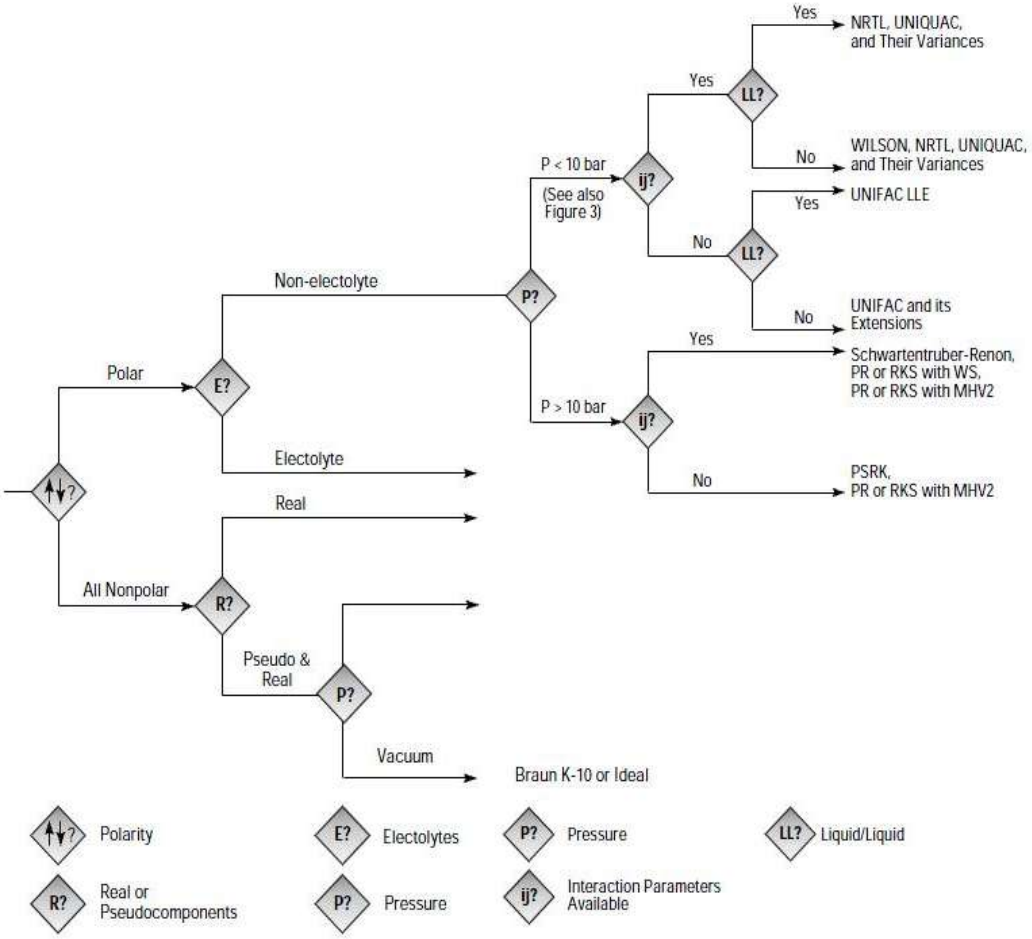


Figura 3.2. Árbol de decisión para la selección del modelo termodinámico. [67]

3.2.3 Propiedades de los componentes

Una vez ingresados los componentes y seleccionado el modelo termodinámico. El primer paso consistió en comparar el peso molecular, punto de ebullición, presión y temperatura critica de los componentes que se encuentran en Aspen Properties V8.4 ® y los datos experimentales reportados en la literatura. El error fue inferior al 5%, como se observa en la Tabla 3.2.

Adicionalmente el simulador tiene predeterminadas unas rutas de cálculo de propiedades fisicoquímicas como densidad del líquido (ρ_L), capacidad calorífica del líquido $(C_{P,L})$ y viscosidad (μ). Para que estas propiedades sean cercanas a la realidad, fue necesario modificar algunas rutas de cálculo e ingresar valores de los parámetros de los modelos de estimación de propiedades. Una vez modificados las rutas y los parámetros se estimaron las propiedades utilizando Aspen Properties ® V8.4 y se compararon con los valores reportados por Narváez et al [75]. A continuación se presentan cada una de las rutas modificadas en la Tabla 3.1 y la comparación de sus resultados.

Tabla 3.1. Rutas de cálculo modificadas para la simulación

Propiedad	Ruta por defecto	Ruta modificada
Entalpía – Entropía molar de la mezcla líquida	**HLMX103 – SLMX101** Utiliza un método asimétrico calculado a partir de las ecuaciones Redlich- Kwong, Watson, Henry´s Law, UNIFAC models.	**HLMX21- SLMX21** Utiliza la correlación de la capacidad calorífica del líquido calculado usando la ecuación DIPPR.
Entalpia – Entropía molar del líquido puro	**HL01-SL04** Calcula usando los modelos de gas ideal, de Antoinde extendido, Redlich-Kwong, Watson y Rackett.	**HL14 - SL12** Emplea la correlación de la capacidad calorífica usando la ecuación DIPPR.

Tabla 3.2. Propiedades de los componentes involucrados en la simulación y error de los valores predichos (Aspen) y experimentales (Exp.)

Componente	Peso Molecular (g)		Error (%)	Punto de Ebullición (K)		Error (%)	Presión Critica (bar)		Error (%)	Temperatura Critica (K)		Error (%)
	Aspen	Exp.[a]		Aspen	Exp.[a]		Aspen	Exp.[a]		Aspen	Exp.[a]	
Ácido Palmítico	256	256,42	0,17	613,15	588,7	4,15	14,9	14,6	2,05	785	780,7	0,55
Ácido Oleico	282	282,46	0,16	633	633,2	0,03	13,9	13,25	4,91	781	790	1,14
Monopalmitina	330	330,5	0,15	690,93	724,5	4,63	12,9	13,02	0,92	802,65	803,7	0,13
Monooleína	356	356,53	0,15	647,02	645,1	0,30	14,8	15,01	1,40	815,79	818,2	0,29
Dipalmitina	568	568,91	0,16	722,6	723,4	0,11	10,4	10,1	2,97	866,7	868,9	0,25
Dioleína	620	620,01	0,00	737,8	739,2	0,19	8,74	8,9	1,80	884,7	885	0,03
Tripalmitina	806	807,74	0,22	794,2	797,1	0,36	4,57	4,6	0,65	923,4	922,6	0,09
Trioleína	884	884	0,00	1120	1127	0,62	12,6	12,4	1,61	1640	1637	0,18
Metil Palmitato	270	270	0,00	597,7	560,5	6,64	12,3	12,5	1,60	762	765	0,39
Metil Oleato	296	296	0,00	617	618	0,16	12,8	12,24	4,58	764	766	0,26
Metanol	32	32	0,00	337,2	336,5	0,21	80,8	80,6	0,25	513,1	512,2	0,18
Ácido Sulfúrico	98	98	0,00	336,9	337	0,03	82,7	82,2	0,61	1034,9	1036,8	0,18
Agua	18	18	0,00	373,2	374	0,21	220,6	217,7	1,33	647,1	650,1	0,46
Hidróxido de Sodio	40	40	0,00	1388	1388	0,00	11,46	11,5	0,35	1967	1969	0,10
Sulfato de Sodio	142	142	0,00	1429	1429	0,00	50	51	1,96	2000	2001	0,05
Glicerol	92	92,09	0,10	561	562	0,18	75	78	3,85	850	857	0,82
Jabón de Ácido Palmítico	278,4	278,4	0,00	662	670	1,19	14,9	16	6,88	953,3	958,2	0,51
Jabón de Ácido Oleico	304	304	0,00	679,7	680	0,04	13,9	14,5	4,14	946,1	947,2	0,12

[a] [71]

3.2.3.1 Viscosidad

El simulador calcula la viscosidad del componente líquido puro empleando el modelo de Andrade, como se presenta en la ecuación (3.1). Narváez *et al* [75] reportaron los parámetros experimentales que fueron utilizados en el presente trabajo, y que se encuentran en la Tabla 3.3.

$$\ln \mu \ (cP) = C_1 + \frac{C_2}{T} + C_3 \ln T, \quad T\ (K) \qquad 3.1$$

Tabla 3.3. Parámetros de la ecuación de Andrade para el cálculo de la viscosidad de Triglicéridos y Metil esteres[75].

Parámetro	Triglicéridos	Metil Esteres
C_1	54.508	47.974
C_2	-0.122	0
C_3	-8.846	-8.089

En la Figura 3.3 se presentan los datos de viscosidad experimentales y predichos por el modelo para cuatro de los compuestos involucrados en la simulación. Como se observa los datos experimentales y predichos tienen el mismo comportamiento. Los errores promedio fueron 2,0%, 1,5%, 2,5% y 4,1%, para la tripalmitina, trioleina, metil palmitato y metil oleato, respectivamente.

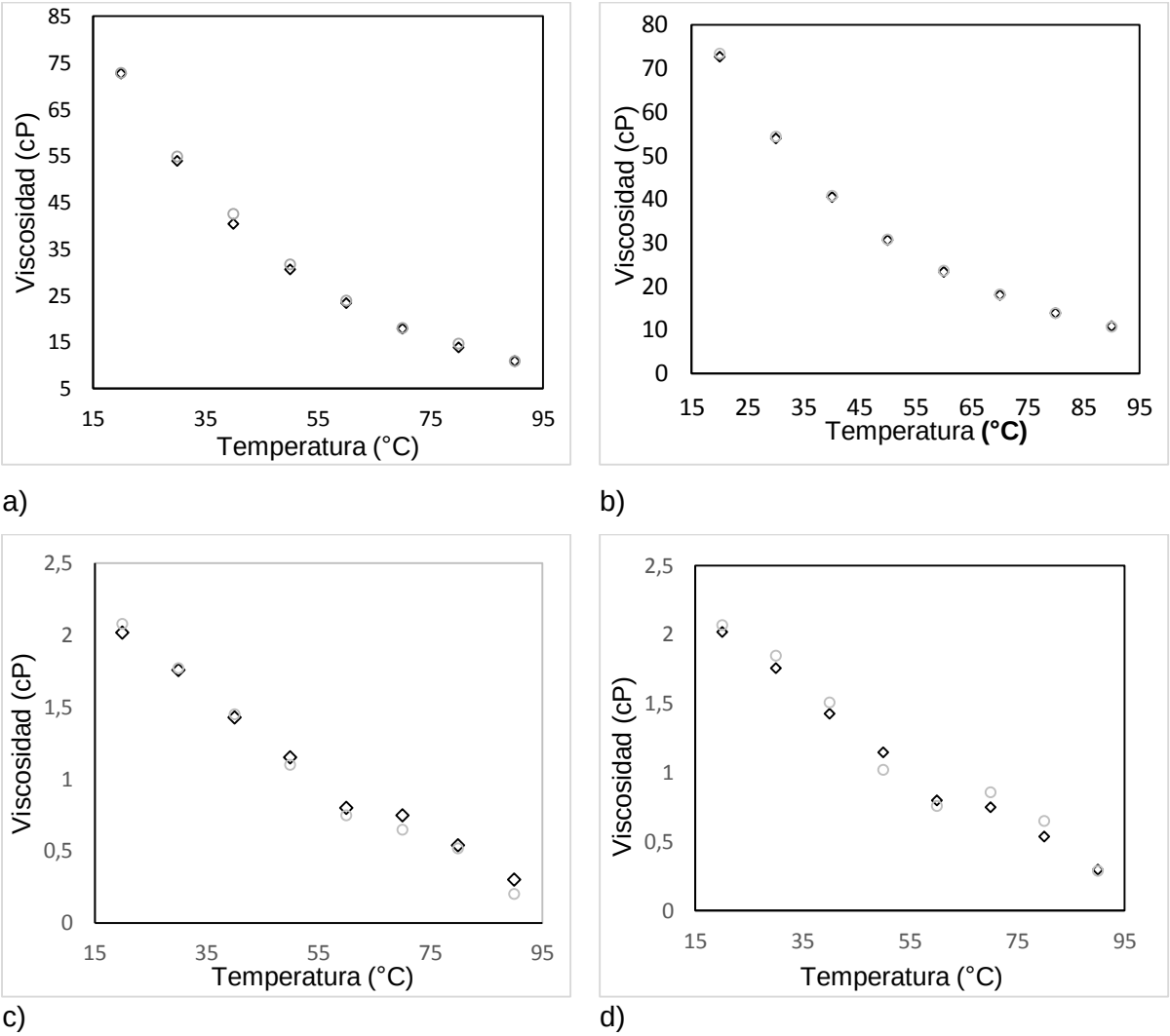


Figura 3.3. Comparación de la viscosidad entre datos experimentales [75] (◇) y los valores que predice el simulador (○) a) Tripalmitina, b) Trioleina, c) Metil Palmitato d) Metil oleato.

3.2.3.2 Capacidad Calorífica

Para calcular la capacidad calorífica se utiliza la ecuación DIPPR que se presenta en la ecuación (3.2) Narváez *et al* [75] reportaron los parámetros que fueron utilizados para el cálculo, los cuales se presentan en la Tabla 3.4.

$$C_{P_i}\left(\frac{kJ}{kmol}\right) = C_1 + C_2T + C_3T^2 + C_4T^3 + C_5T^4 \quad T(K) \qquad 3.2$$

Tabla 3.4. Constantes ecuación DIPPR para triglicéridos y Esteres metílicos

Parámetros	Triglicéridos	Metil Esteres
C_1	71297.29	159313.18
C_2	4513.45	1349.96
C_3	0	0
C_4	0	0
C_5	0	0

En la Figura 3.4 se presentan la capacidad calorífica experimental y la calculada para algunas de las sustancias que hacen parte del proceso. Como se observa los datos obtenidos por medio de la simulación presentan un comportamiento similar al de los datos experimentales. Los errores promedio fueron 4,4 %, 1,9%, 2,61 % y 0,78% para la tripalmitina, trioleina, metil palmitato y metil oleato, respectivamente.

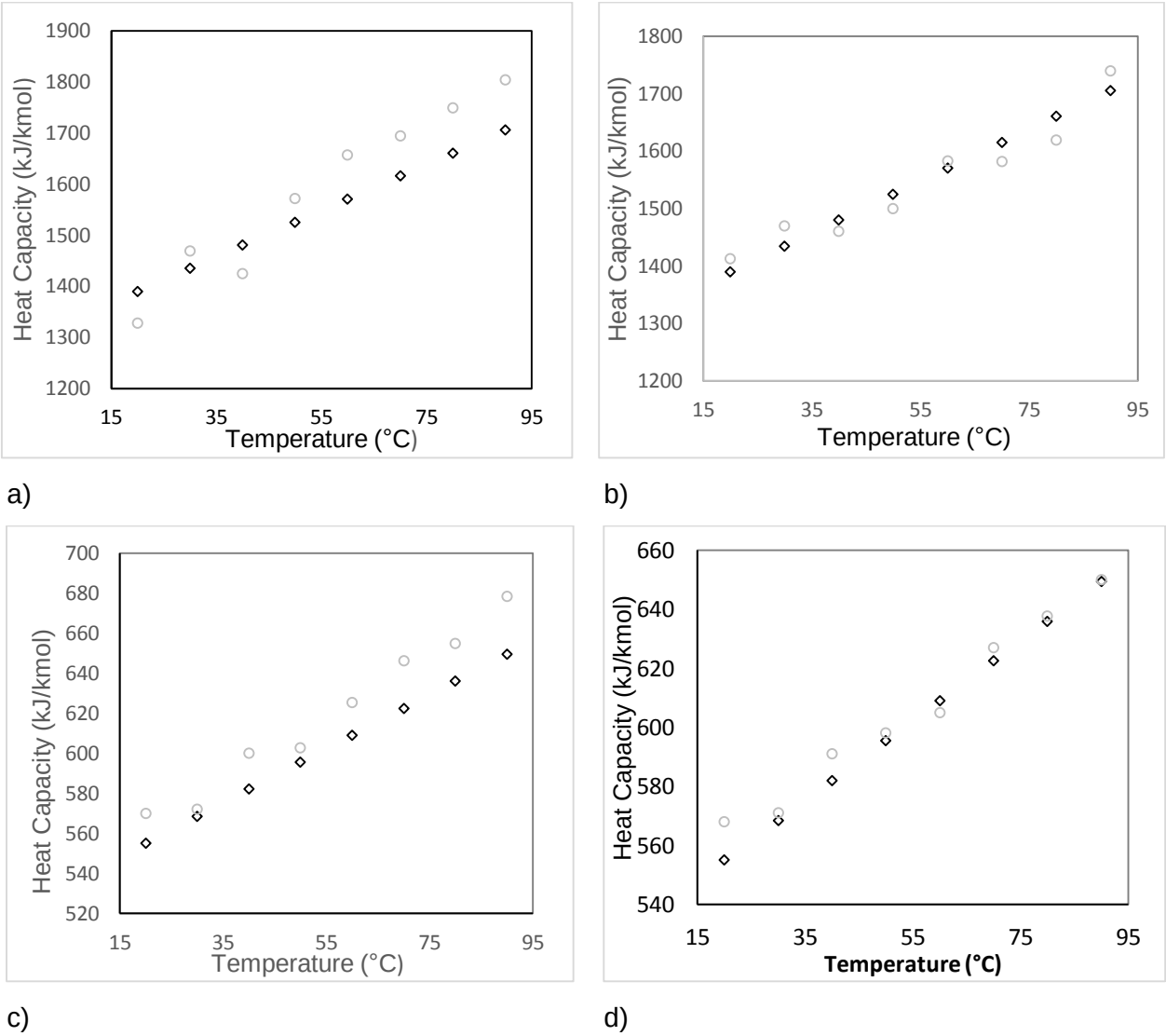


Figura 3.4. Comparación de la capacidad calorífica entre datos experimentales [75] (◇) datos obtenidos por el simulador (○) a) Tripalmitato, b) Trioleina, c) Metil Palmitato d) Metil oleato.

3.2.3.3 Densidad Molar

Para calcular la densidad molar se utiliza la ecuación DIPPR que se presenta en la ecuación (3.3) Narváez *et al* [75] reportaron los parámetros que fueron utilizados y se presentan en la Tabla 3.5.

$$\rho\ (mol\ /m^3) = \frac{C_1}{C_2\left(1+\left(1-\left(\frac{T}{C_3}\right)\right)^{C_4}\right)} \qquad T\ (K) \qquad 3.3$$

Tabla 3.5. Constantes ecuación DIPPR para triglicéridos y Esteres metílicos

Parámetro	Triglicéridos	Esteres Metílicos
C_1	0.0158	0.148
C_2	0.0979	0.17
C_3	1237.99	1427.39
C_4	0.656	1.232

En la Figura 3.5 se presentan la densidad molar experimental y predicha para algunas de las sustancias que hacen parte del proceso. Como se observa los datos obtenidos en la simulación y los datos experimentales presentan comportamiento similar. Los errores promedio fueron 1,45%, 1,69%, 1,38% y 1,60% para la tripalmitina, trioleina, metil palmitato y metil oleato respectivamente.

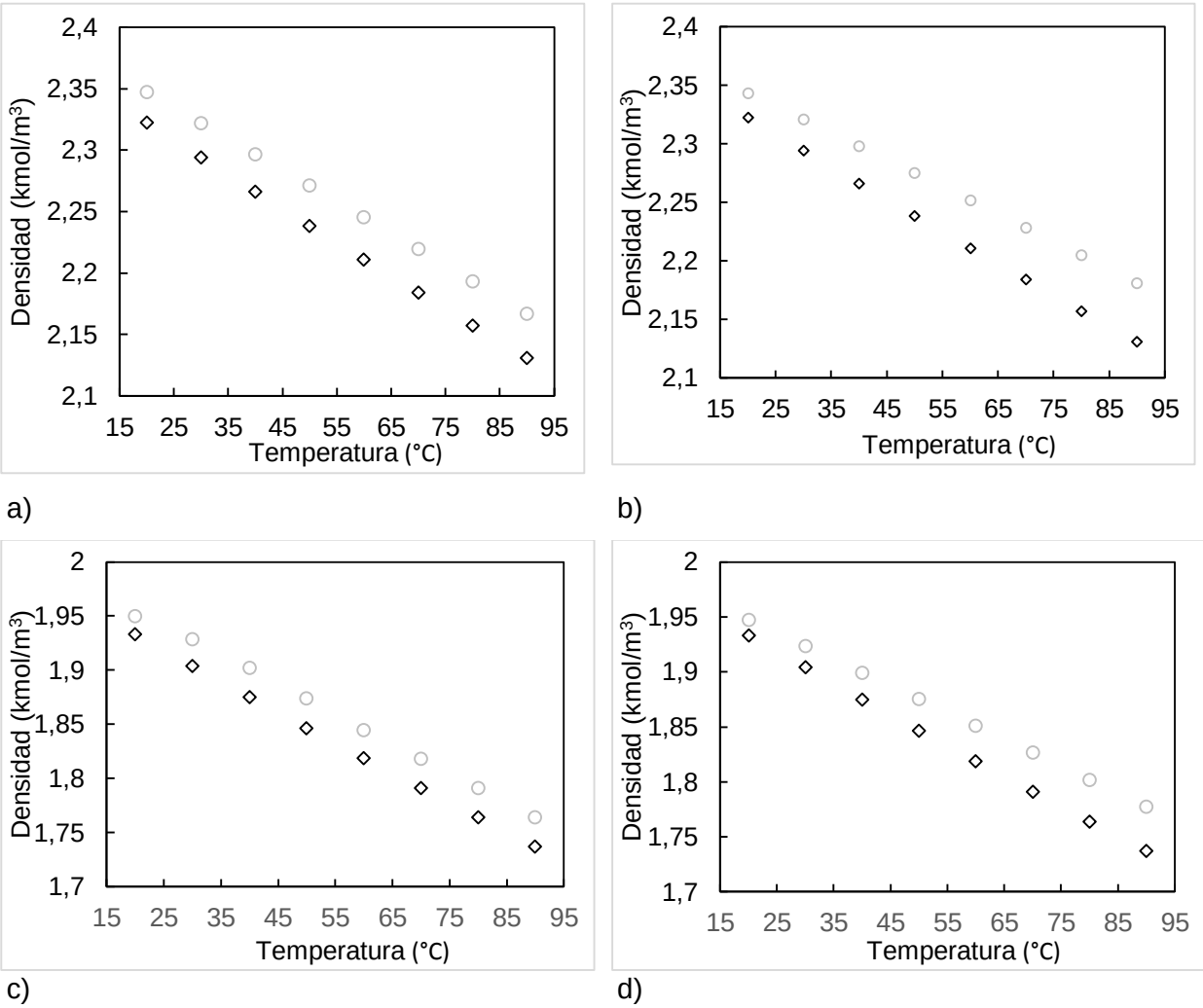


Figura 3.5. Comparación de la densidad molar entre datos experimentales [75] (◇) datos obtenidos por el simulador (○) a) Tripalmitina, b) Trioleina, c) Metil Palmitato d) Metil oleato.

3.2.4 Validación de equilibrio líquido-líquido y líquido-vapor

En un proceso químico es necesario conocer los equilibrios de fases de los componentes involucrados en el mismo. Estos equilibrios de fase son requisito indispensable para el adecuado diseño de las operaciones y equipos de separación que consumen entre el 70 % y 90 % de la energía y corresponden al mismo intervalo de porcentajes de los costos de operación de una planta [76].

La información precisa sobre el equilibrio de las fases de los componentes involucrados en la producción de biodiésel, y la capacidad de predecirlos es importante, razón por la cual a continuación se presenta la validación de los equilibrios líquido-líquido y líquido–vapor, claves para las operaciones de decantación y destilación descritas en la sección 3.2.4.1 y 3.2.4.2.

3.2.4.1 Equilibrio líquido-líquido

El equilibrio líquido-líquido se predijo empleando el modelo UNIFAC con los parámetros que por defecto se encuentran en el simulador Aspen Plus V8.4®. La Figura 3.6 y Figura 3.7 muestra los diagramas ternarios obtenidos para algunos de los sistemas involucrados en el proceso. En la Figura 3.6 se presenta el equilibrio líquido-líquido para el sistema metil palmitato, metanol y glicerol, mientras que la Figura 3.7 muestra el equilibrio líquido-líquido para metil oleato, metanol y glicerol, ambos 60 ℃ y 1 atm.

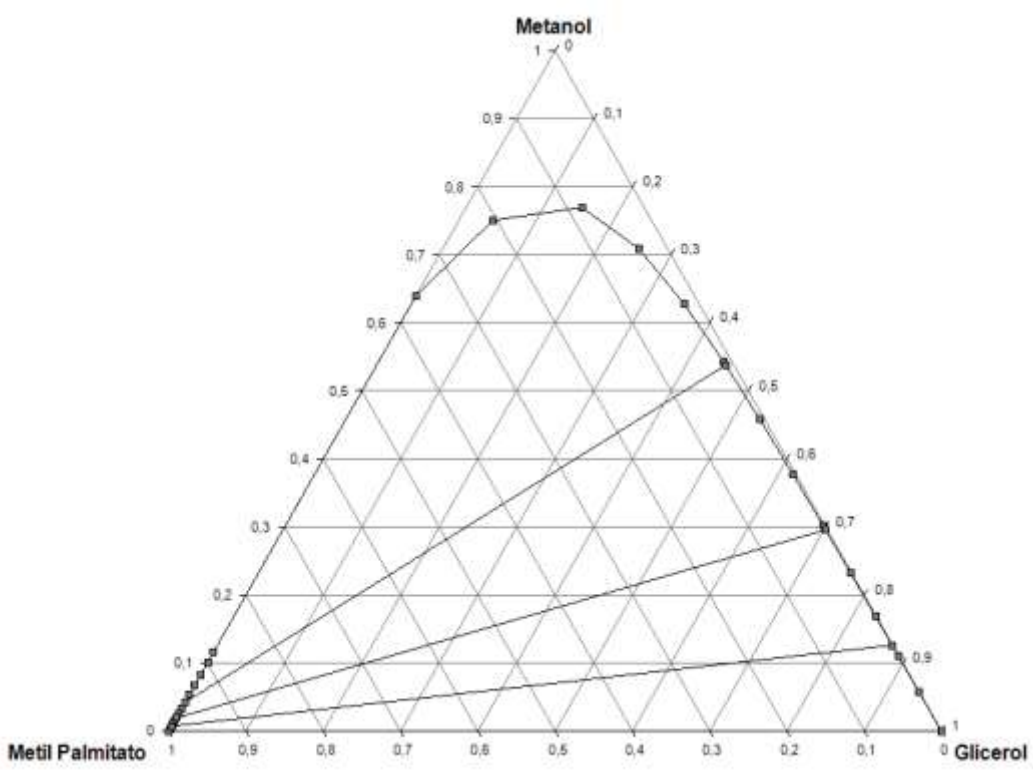


Figura 3.6. Equilibrio líquido-líquido obtenido en el simulador Aspen Plus V.8.4 ® para el sistema Metil Palmitato, Metanol y Glicerol a 1 atm y 60℃.

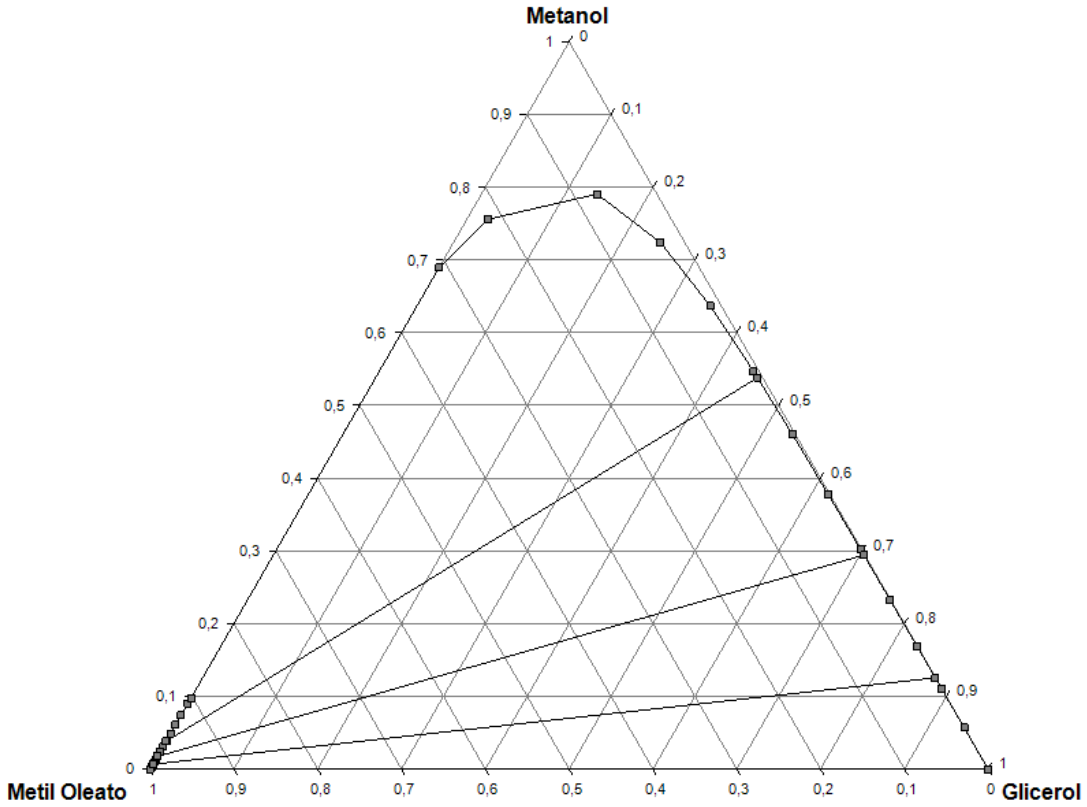


Figura 3.7. Equilibrio líquido-líquido obtenido en el simulador Aspen Plus V.8.4 ® para el sistema Metil Oleato, Metanol y Glicerol a 1 atm y 60℃.

En la Figura 3.8, se presenta la comparación entre las líneas de reparto experimentales y las obtenidas por el simulador. De manera cualitativa se puede observar que los datos experimentales y predichos siguen la misma tendencia, y que la mayor desviación se presenta en la zona de pliegue del diagrama.

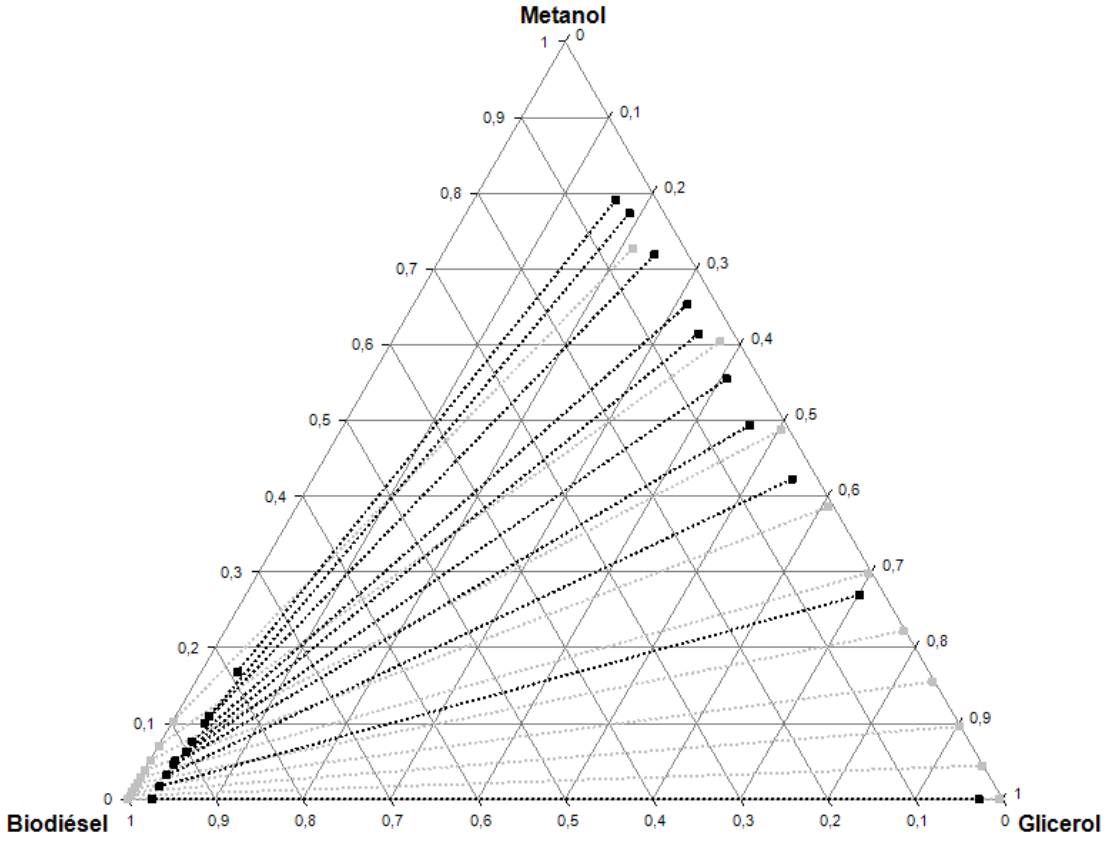


Figura 3.8. Diagrama ternario comparación de líneas de reparto (▪ ▪) Datos obtenidos por medio de la simulación, (■ ■) Datos experimentales [77].

Adicionalmente se realizó otro análisis, con base en los datos experimentales reportado por Calderón *et al* [78]. En un decantador se alimentó la mezcla de metanol, biodiésel y glicerol para obtener dos corrientes: una rica en glicerol y la otra rica en biodiésel, tal como se espera en las condiciones de operación de los procesos. Las composiciones de estas se graficaron junto con las experimentales en la Figura 3.9, en donde se observa que los datos tienen tendencia similar. Adicionalmente se calculó el error promedio, que para la fase rica en biodiésel es máximo 4,4 %, mientras que para fase rica en glicerol es máximo 2.5 % para el biodiésel. Estos resultados permiten concluir que el modelo y los parámetros empleados, generarán resultados cercanos a los reales y pueden ser empleados en la simulación.

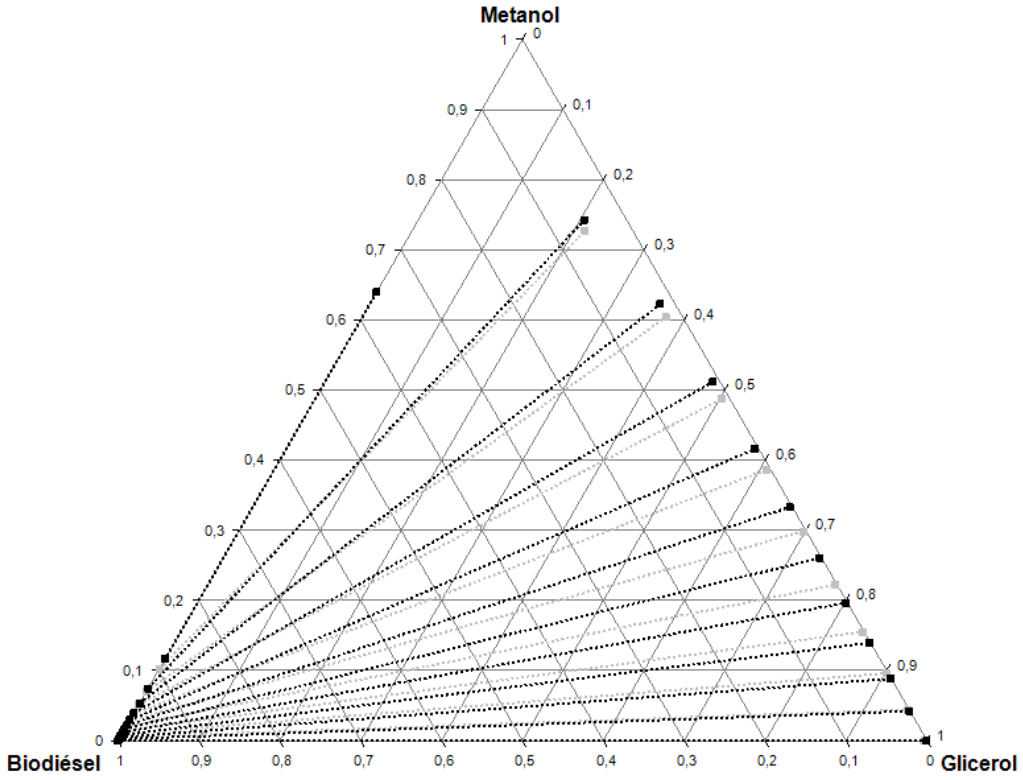


Figura 3.9. Diagrama ternario comparación de líneas de reparto (▪ ▪) Datos obtenidos por medio de la simulación, (■ ■) Datos experimentales [78].

3.2.4.2 Equilibrio líquido-vapor

De la misma forma que para el equilibrio líquido – líquido, se validó el equilibrio líquido – vapor. Por medio del software Aspen Plus® se obtuvieron los datos de la composición en función de la temperatura a un presión constante en este caso fue 1 bar, empleando el modelo UNIFAC y los parámetros que por defecto se encuentran en el simulador Aspen Plus V8.4®. Con los datos experimentales reportados por Coelho *et al* [74] y los datos predichos, se realizó la gráfica de comparación de la composición de las fases líquida y vapor en función de la temperatura para el sistema metanol - biodiésel, como se presenta en la Figura 3.10.

Se observa que para la fase líquida el comportamiento es similar entre los datos experimentales y los obtenidos por medio de la simulación. Para la fase vapor en el intervalo entre 50 ℃ a 200 ℃ los datos experimentales y los predichos presentan una tendencia similar. Sin embargo, por encima de los 200℃, el simulador no reporta datos, lo cual no es crítico porque se espera que las columnas de destilación no operen por encima de esta temperatura.

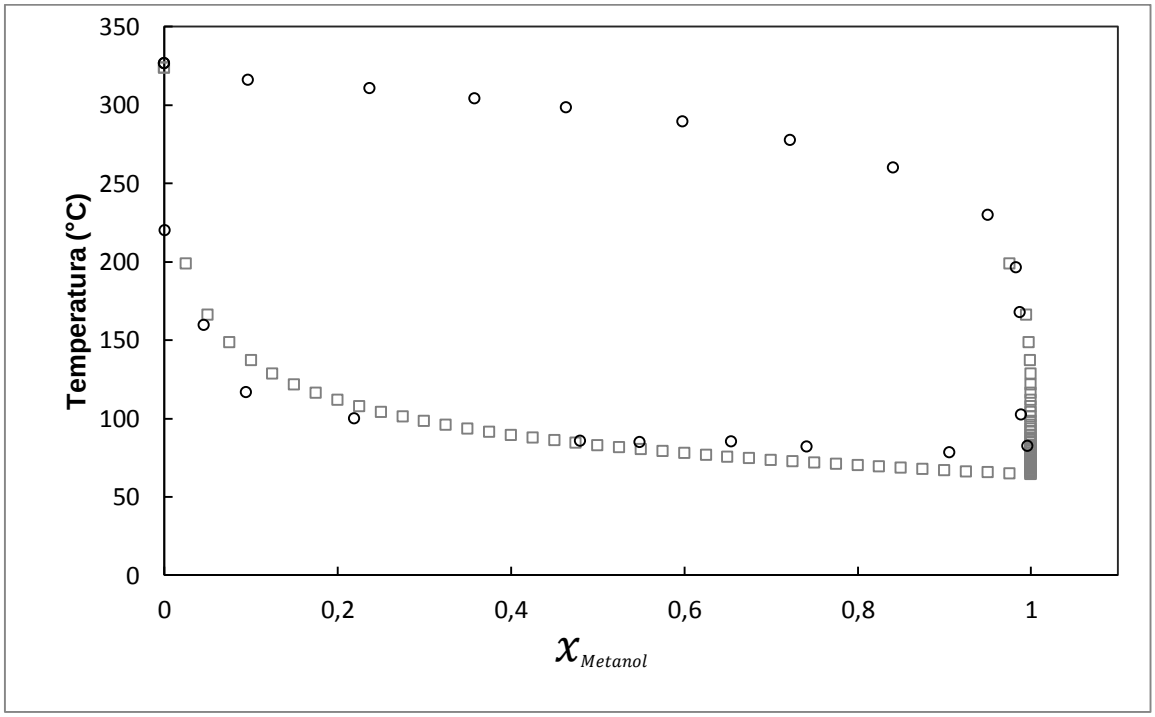


Figura 3.10. Comparación del equilibrio líquido-vapor para el sistema biodiésel- metanol a 1 bar. Datos experimentales (○) [74] Predicción (□).

Adicionalmente se corroboraron los equilibrios líquido-vapor para los sistemas metanol – agua y glicerol - metanol, los cuales se presentan en la Figura 3.11 y en la Figura 3.12. Los datos experimentales fueron reportados por Soujanya *et al* [79]. Los valores presentan una tendencia similar en los dos casos y se encuentran dentro de los intervalos de operación esperados para las torres de destilación. Esto permite concluir que los modelos y parámetros que se usarán en la simulación para predecir los equilibrios líquido – vapor, son adecuados para los objetivos de la misma.

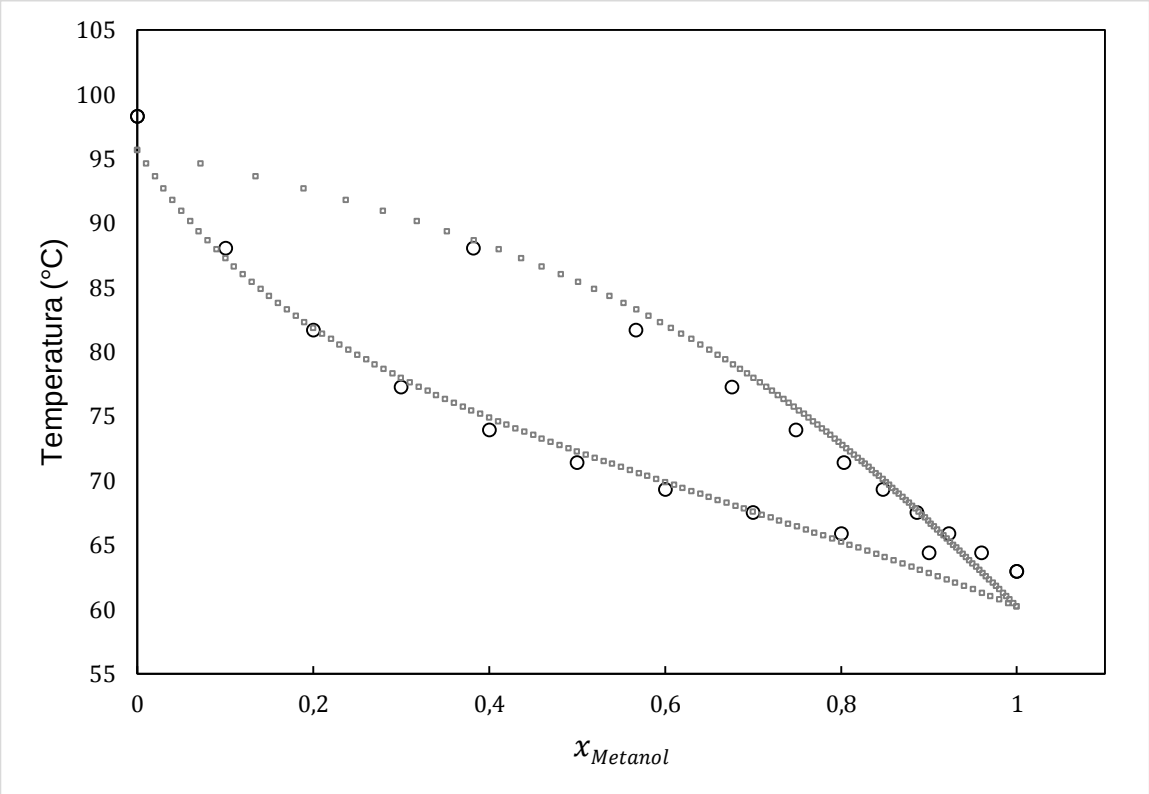


Figura 3.11. Comparación equilibrio líquido-vapor para el sistema metanol-agua, los datos experimentales (○) [79] respecto a los datos obtenidos por medio del simulador (□) para el sistema metanol-agua a 1 bar.

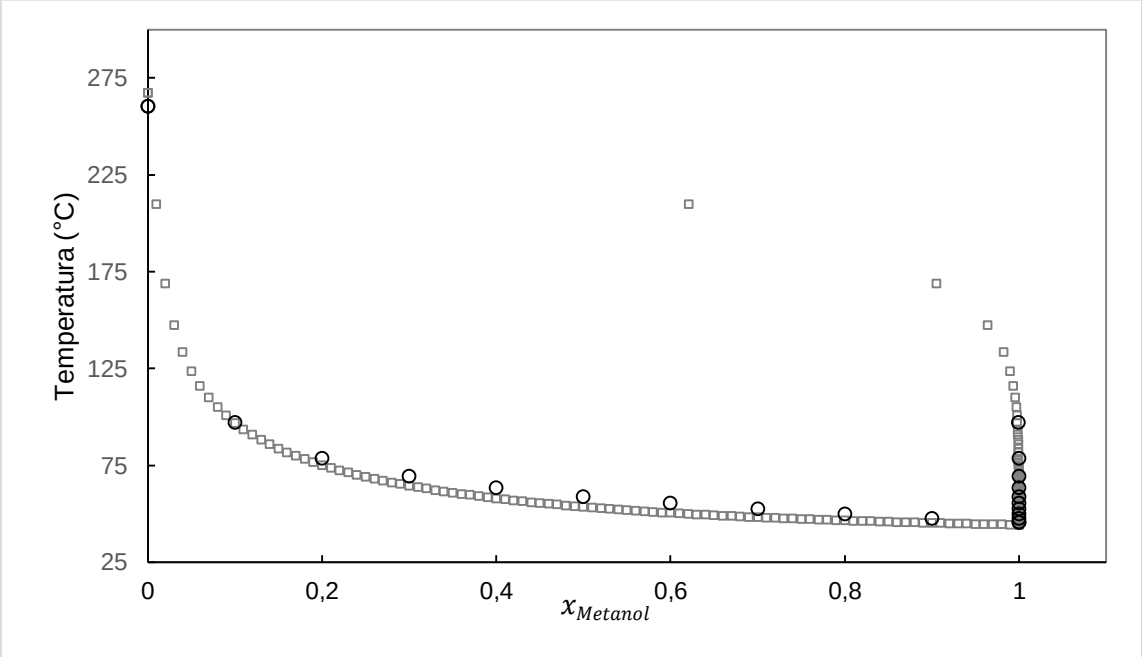


Figura 3.12. Comparación equilibrio líquido-vapor para el sistema metanol-glicerol, los datos experimentales (○) [79] respecto a los datos obtenidos por medio del simulador (□) para el sistema metanol- glicerol a 1 bar .

3.3 Descripción detallada de la simulación

3.3.1 Adecuación de las materias primas

La primera operación que se realiza es la adecuación de las materias primas, que es la misma para los tres procesos que se simularán. Inicialmente, se mezcla el catalizador de la reacción de esterificación de los AGL, ácido sulfúrico, con metanol, en una relación 0.1% p/p con respecto a la cantidad de aceite agregada [80]. La cantidad de metanol agregada se define con base en la reacción de esterificación de ácidos grasos. La relación molar alcohol: ácido empleada fue 3:1, lo que significa un exceso del 200%, definida con base en resultados previos del grupo de investigación [80]. Esta mezcla debe realizarse en un tanque agitado de acero inoxidable. Una vez el catalizador está disuelto en el metanol, se hace necesario llevar la mezcla a la temperatura de reacción a 60℃ [81], [82].

Por otro lado, y para la reacción de transesterificación, es necesario mezclar el hidróxido de sodio con el metanol. La cantidad de metanol agregada se define con base en la reacción de transesterificación, empleando un exceso del 100%, tal que la relación molar alcohol: aceite es 6:1. La cantidad de catalizador es 1% p/p con respecto al aceite alimentado. La mezcla se realiza en un tanque agitado. Una vez mezclado, esta corriente se lleva a la temperatura de reacción, 60℃.

El aceite de palma y el agua empleada en el lavado son precalentadas a 60℃. Por otra parte para la neutralización del catalizador se requiere disolver el ácido sulfúrico en metanol, de tal forma que la concentración del ácido es 10% en metanol, y se agrega la cantidad estequiométrica [83]. La mezcla se realiza en un tanque agitado de acero inoxidable. Una vez se tienen la mezcla, esta se lleva a la temperatura de reacción 60℃.

3.3.2 Esterificación

La esterificación es una reacción por medio de la cual los AGL contenidos en el aceite de palma, reaccionan con el metanol para formar ésteres metílicos y agua. El objetivo de esta reacción es reducir el contenido de estos AGL, ya que su presencia en la reacción de transesterificación ocasiona la formación de jabones al neutralizarse con el NaOH. Se debe garantizar que el contenido de AGL sea menor al 3% [21], [42]. Para representar la reacción de esterificación en la simulación, se implementó una cinética de ley de potencias. Las condiciones de reacción y las constantes del modelo cinético se presentan en la Tabla 3.6, y fueron reportadas por Fonseca *et al* [80].

Tabla 3.6. Condiciones de esterificación [80]

Parámetros y condiciones de esterificación	
$k_1(L/gmol \cdot min)$	$8.45 \cdot 10^{-3}$
$k_{-1}(L/gmol \cdot min)$	$2.47 \cdot 10^{-3}$
Tiempo de residencia (min)	60
Presión (atm)	1
Temperatura (°C)	60

En la Tabla 3.7 se describe el tipo de equipo utilizado en cada proceso que se simulará.

Tabla 3.7. Equipos utilizados en el proceso de esterificación en función del tipo de proceso.

	Proceso Convencional	**Proceso en Co-corriente**	**Proceso en Contracorriente**
Tipo de Reactor	CSTR	CSTR	CSTR
Material	Acero Inoxidable	Acero Inoxidable	Acero Inoxidable

Como se observa en la Figura 3.13, una vez calentados el aceite de palma (Corriente 7) y la mezcla ácido sulfúrico-metanol (Corriente 9), se llevan al reactor de esterificación (RE-100). El producto de la reacción se conduce al reactor de transesterificación.

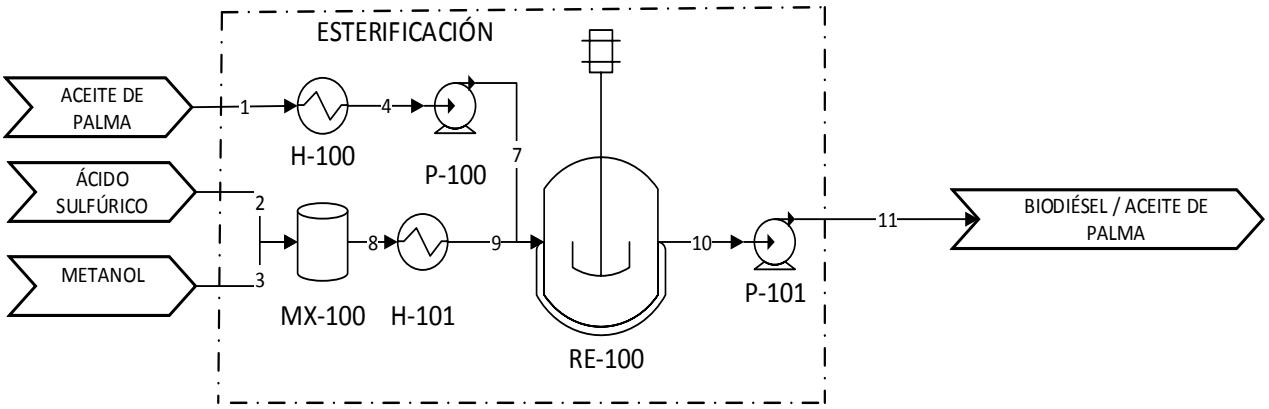


Figura 3.13. Etapa de esterificación

3.3.3 Transesterificación

La transesterificación, como se mencionó anteriormente, es la ruta química que permite la formación del biodiésel. Para cada proceso simulado esta etapa tiene características diferentes, que se explican a continuación.

3.3.3.1 Transesterificación proceso convencional

En el proceso convencional se requieren dos etapas de transesterificación las cuales van acompañadas de sus respectivas separaciones en decantadores. El objetivo es obtener una corriente de salida con 96.5% de ésteres metílicos con el fin de cumplir lo establecido en norma ASTM D6751-15c y en la NTC 5444, respecto a la composición de acilgliceroles. Para la simulación se implementaron dos reactores CSTR en acero al carbón y las cinéticas implementadas siguen una cinética de segundo orden para las tres reacciones consecutivas. Los parámetros de la reacción utilizados fueron los reportado en trabajos previos por Narvaéz *et al* [84] y se presentan en la Tabla 3.8, incluidas con las condiciones de operación.

Tabla 3.8. Parámetros y condiciones de transesterificación

Parámetros y condiciones de transesterificación	
$k_1(L/gmol \cdot min)$	0.049
$k_{-1}(L/gmol \cdot min)$	0.112
$k_2(L/gmol \cdot min)$	0.226
$k_{-2}(L/gmol \cdot min)$	0.133
$k_3(L/gmol \cdot min)$	0.122
$k_{-3}(L/gmol \cdot min)$	0.016
Tiempo de residencia (min)	60
Presión (atm)	1
Temperatura (℃)	60

Como se observa en Figura 3.14 la corriente producto de la esterificación (Corriente 11) junto con la corriente producto de la mezcla de hidróxido de sodio - metanol (Corriente 12) se alimentan al primer reactor de transesterificación (RT-100). Al finalizar esta etapa de reacción el producto se alimenta al decantador (D-100), del cual se obtienen dos corrientes una rica en biodiésel (Corriente 15) y una rica en glicerol (Corriente 16). La fase rica en biodiésel se lleva a la segunda etapa de reacción (RT-101) junto con la corriente de metanol (Corriente 18). La cantidad de metanol agregada al segundo reactor (Corriente 18) es el 30% del metanol requerido para la transesterificación, de acuerdo con la relación 6:1.

El producto de la reacción se alimenta al decantador (D-101) del cual se obtienen una fase rica en biodiésel (Corriente 20) y una fase rica en glicerol (Corriente 21). Las dos corrientes ricas en glicerol provenientes de los dos decantadores (Corriente 16 y Corriente 21) son mezcladas en un tanque (MX-102) para su posterior neutralización.

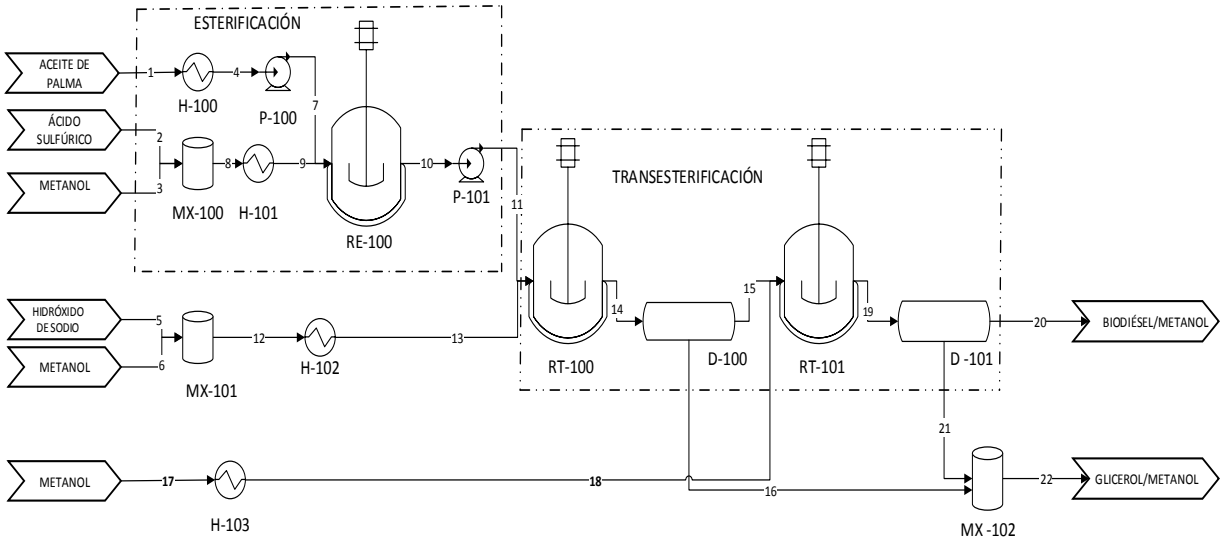


Figura 3.14. Etapa esterificación y transesterificación proceso convencional

3.3.3.2 Transesterificación en el proceso en co-corriente

Al igual que en el proceso tradicional, en el proceso en co-corriente requiere dos etapas de transesterificación para lograr la composición de ésteres metílicos requerida. Considerando que Aspen Plus® no tiene reactores de película líquida descendente (LLFR) dentro de las opciones de equipos de reacción, para representarlos, se ajustaron los datos experimentales generados por Narváez *et al* [84]. Estos se ajustaron a un modelo de reactor de flujo pistón (PFR) el cual es similar al reactor implantado en escala de banco, utilizando una cinética de Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson (LHHW). En el capítulo 4 se muestra este procedimiento.

Como se observa en la Figura 3.16 la corriente producto de la esterificación (Corriente 11) y la corriente producto de la mezcla del hidróxido de sodio –metanol (Corriente 13) se alimentan al reactor de transesterificación (RT-100) por la cima. El producto de la reacción (Corriente 14) se lleva al decantador D-100, de donde se obtienen dos corrientes, una rica en biodiésel (Corriente 15) y la otra rica en glicerol (Corriente 16). La corriente rica en

biodiésel se alimenta al segundo reactor de transesterificación (RT-101), junto con el 30% del metanol total correspondiente a la relación molar metanol a aceite 6:1 (Corriente 18).

El producto de la reacción se lleva al decantador D-101, del cual se obtiene una fase rica en biodiésel (Corriente 20) y una fase rica en glicerol (Corriente 21). Las dos corrientes ricas en glicerol (Corriente 16 y Corriente 21) se mezclan en el tanque MX-102 para su posterior neutralización.

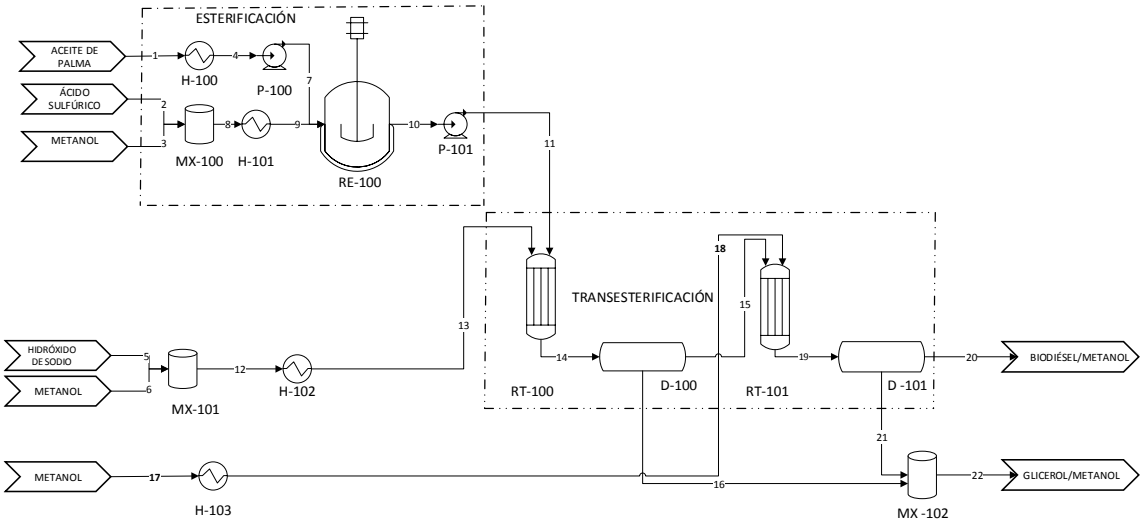


Figura 3.15. Etapa de transesterificación proceso de cocorriente

3.3.3.3 Transesterificación en el proceso de contracorriente

Para el proceso en contracorriente solo se requiere una etapa de reacción para lograr una conversión del 99.9% de los triglicéridos[85], [11]. En este proceso, al igual que en el proceso de cocorriente fue necesario implementar un PFR y una cinética tipo LHHW para representarlo en la simulación. En el capítulo 4 se presenta el ajuste de los parámetros a partir de los datos experimentales reportados por Cadavid *et al* [11].

En la Figura 3.16 se presenta el proceso en contracorriente. El producto de la esterificación (Corriente 11) es alimentado al reactor por fondos, mientras la mezcla hidróxido de sodio-metanol (Corriente 13) se alimenta en un punto intermedio.

El reactor a escala de banco incluye un par de separadores integrados en los extremos del reactor con un tiempo de residencia inferior a un minuto. Sin embargo, el PFR que incluye Aspen Plus® solo tiene una corriente de salida. Por ellos, para reproducir el comportamiento del reactor real, fue necesario incluir un decantador que permitiera obtener las dos fases una rica en biodiésel (Corriente 20) y otra rica en glicerol (Corriente 22).

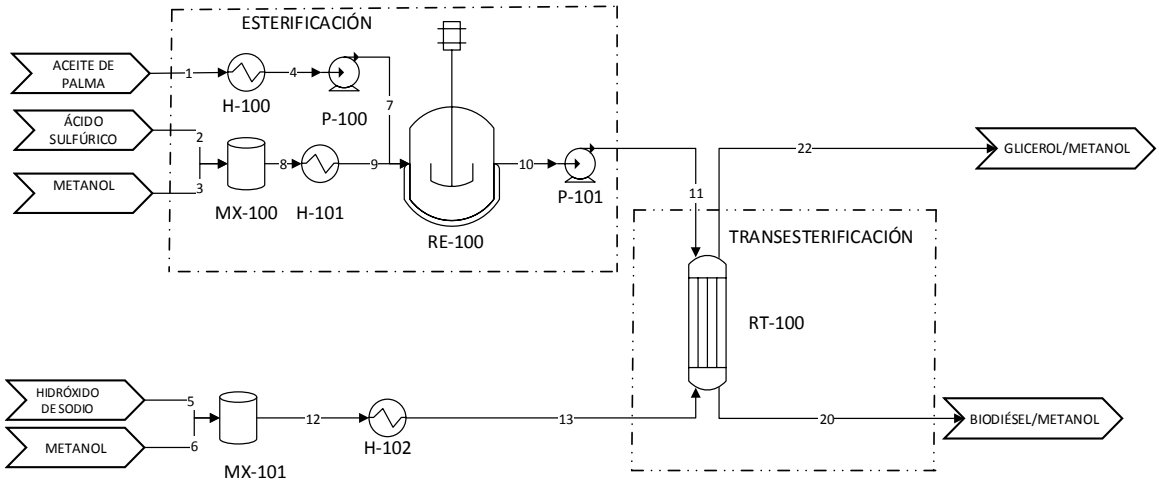


Figura 3.16. Etapa de transesterificación proceso contracorriente.

3.3.4 Neutralización

La etapa de neutralización se realiza para las dos corrientes producto de la transesterificación. La etapa de neutralización es diferente para el proceso convencional, mientras que para el proceso de co-corriente y contracorriente se lleva a cabo el mismo proceso. A continuación se explican el proceso de neutralización.

3.3.4.1 Neutralización proceso convencional

La neutralización para el proceso tradicional se presenta en la Figura 3.17. La corriente liviana proveniente de la transesterificación (biodiésel-metanol) (Corriente 20) se alimenta al reactor de neutralización RN-100 junto con la mezcla de ácido sulfúrico-metanol (Corriente 27). La corriente pesada (glicerol-metanol) se lleva al reactor de neutralización RN-101 junto con la mezcla de ácido-sulfúrico –metanol (Corriente 27).

Una vez finaliza la reacción de neutralización de la fase pesada, el producto es llevado a una centrifuga C-100 para remover las sales. La corriente 33 contiene glicerol y metanol y la corriente 34 contiene las sales.

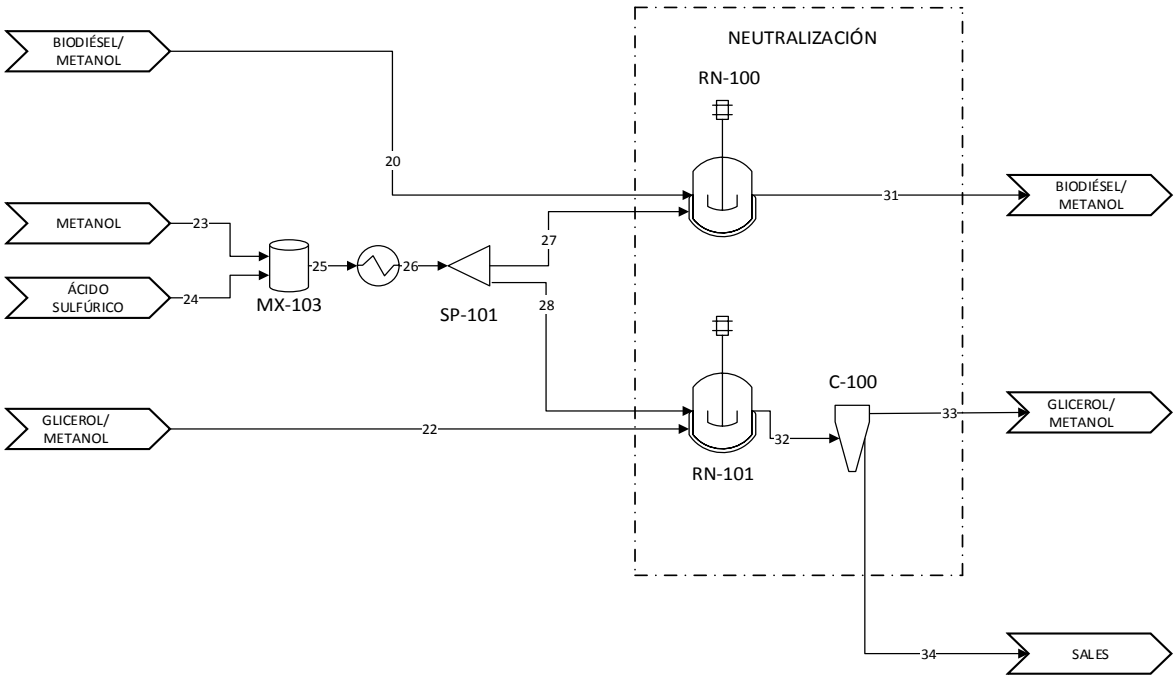


Figura 3.17. Neutralización proceso tradicional

Para la reacción de neutralización en el proceso convencional se implementó un reactor CSTR de acero inoxidable y se utilizó una cinética de ley de potencias. Las condiciones de reacción se presentan en la Tabla 3.9.

Tabla 3.9. Condiciones de operación neutralización

Neutralización	
Tiempo de Residencia (min)	30
Presión (atm)	1
Temperatura (℃)	60

3.3.4.2 Neutralización proceso co-corriente y contracorriente

Para los procesos en co-corriente y contracorriente se utiliza la misma configuración. Se empleará un reactor de película descendente operado en co-corriente. La neutralización para estos procesos se presenta en la Figura 3.18. Para implementar el reactor de película descendente en la simulación se utilizó un PFR.

Una vez se tienen la corriente liviana conformada principalmente por biodiésel y metanol (Corriente 20) y la corriente de mezcla de ácido sulfúrico-metanol (Corriente 27), se llevan al reactor de neutralización RN-100. Sin embargo, en la simulación fue necesario utilizar un tanque de mezclado (MX 104), ya que el reactor PFR solo tiene una alimentación. Al finalizar el proceso de neutralización se obtienen una corriente (Corriente 31) que contienen biodiésel, metanol, jabones, sales y compuestos sin reaccionar.

La corriente pesada (Corriente 22) se mezcla con la corriente que contiene ácido sulfúrico-metanol (Corriente 28). Al igual que en la fase liviana, es necesario utilizar un PFR y realizar una mezcla de la los reactantes previamente en un tanque (MX-105). El producto de esta mezcla (Corriente 30) se alimenta al reactor de neutralización (RN-101). Una vez la reacción ha finalizado es necesario remover las sales de la corriente de glicerol en una centrifuga (C-101) y se obtiene una corriente rica en glicerol y metanol (Corriente 33) y una rica en sales (Corriente 34).

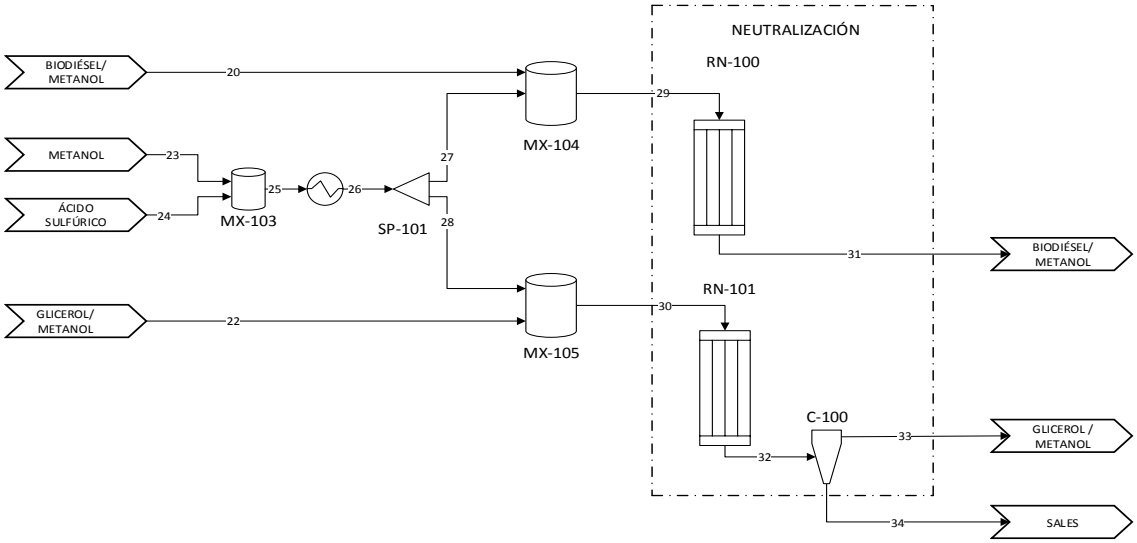


Figura 3.18. Etapa de neutralización proceso cocorriente y contracorriente

Para la reacción de neutralización en el proceso de cocorriente y contracorriente se implementó un reactor PFR y se utilizó una cinética de ley de potencias. Las condiciones de la reacción son las mismas que se utilizaron en el proceso convencional, que se presentan en la Tabla 3.9.

3.3.5 Recuperación y purificación de metanol

Una vez neutralizadas las corrientes pesada y liviana, es necesario remover el metanol en exceso presente en ellas. Como se había mencionado anteriormente, se requiere metanol en exceso para desplazar la reacción hacia los productos. Para mejorar la economía del proceso el metanol en exceso debe ser recirculado al proceso. En la Figura 3.19 se presenta esta etapa.

La corriente que contiene biodiésel-metanol (Corriente 31) se lleva a una torre de destilación (TB-100). De esta destilación se obtiene una corriente rica en metanol (Corriente 34) y una corriente rica en biodiésel y jabones (Corriente 35). De igual manera, la corriente rica en glicerol-metanol (Corriente 33) se alimenta a una torre de destilación

(TG-100), de donde se obtiene una corriente rica en metanol (Corriente 36) y una corriente de glicerol crudo (Corriente 37).

Las corrientes de metanol producto de las destilaciones son mezcladas (MX-105) y alimentadas a la torre de destilación (TW-100). De esta se obtiene una corriente rica en metanol (Corriente 39), la cual será recirculada al proceso, y una corriente rica en agua (Corriente 40). En el Anexo B se presentan las especificaciones de las torres de destilación.

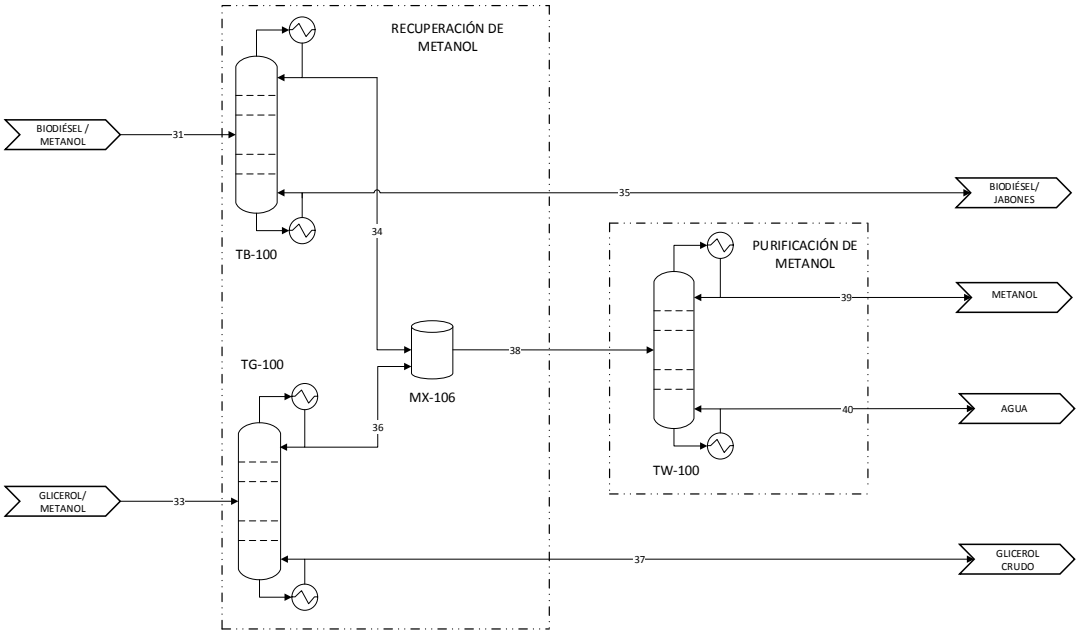


Figura 3.19. Etapa de recuperación y purificación de metanol.

3.3.6 Lavado y purificación de biodiésel

Para que el biodiésel cumpla con los estándares establecidos (EN 14214, ASTM D6751 y NTC 5444). Es necesario purificar el biodiésel crudo, que contiene jabones, sales y agua entre otros. Usualmente se emplea el lavado con agua para remover las impurezas que presenta el biodiésel [86]. El proceso consiste en agregar agua, que forma una emulsión que contiene las impurezas. Para el proceso convencional se implementó una columna de extracción líquido-líquido, mientras que para el proceso de co-corriente y contracorriente

se utilizó un reactor de película líquida descendente. A continuación se describen los dos procesos.

3.3.6.1 Lavado y purificación de biodiésel para proceso convencional

Como se mencionó anteriormente en el proceso convencional se utilizó una columna de extracción líquido-líquido, como se muestra en la Figura 3.20.

El agua, después de un proceso de calentamiento a 60°C (Corriente 42), se alimenta por la cima a la columna de extracción (W-100). El biodiésel se alimenta por fondos (Corriente 31). Se obtienen dos corrientes: una rica en biodiésel (Corriente 43) y otra en agua con las impurezas (jabones, sales, aceite sin reaccionar entre otros). La corriente que contiene biodiésel (Corriente 43) se lleva a un proceso de destilación (TW-100) en el cual se retira el exceso de agua. En el Anexo B se presentan las especificaciones de la columna de extracción y la torre de destilación.

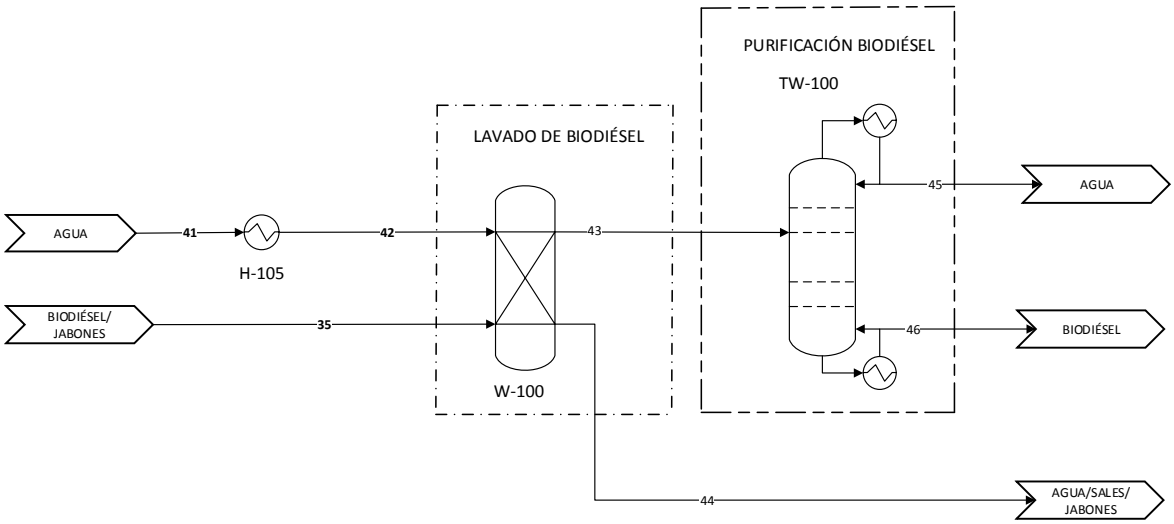


Figura 3.20. Lavado y purificación de biodiésel proceso convencional.

3.3.6.2 Lavado y purificación de biodiésel para proceso co-corriente y contracorriente

Para los procesos de co-corriente y contracorriente se implementó un reactor de película líquida descendente. En la

Figura 3.21 se presenta las etapas de lavado y purificación. El agua procedente del calentamiento (Corriente 42) se alimenta por la cima del reactor (opera como contactor) (W-100), mientras que la corriente de biodiésel se alimenta por fondos (Corriente 31). Por la cima del reactor se obtiene la corriente rica en biodiésel con trazas de agua (Corriente 43) y por los fondos del reactor se obtiene una corriente (Corriente 44) de agua con jabones y sales. La corriente rica en biodiesel se lleva a una etapa de destilación (TW-100). En la columna de destilación se obtiene por fondos biodiésel (Corriente 46) y por cima agua (Corriente 45). En el Anexo B se presenta la descripción detallada de la torre de destilación TW-100.

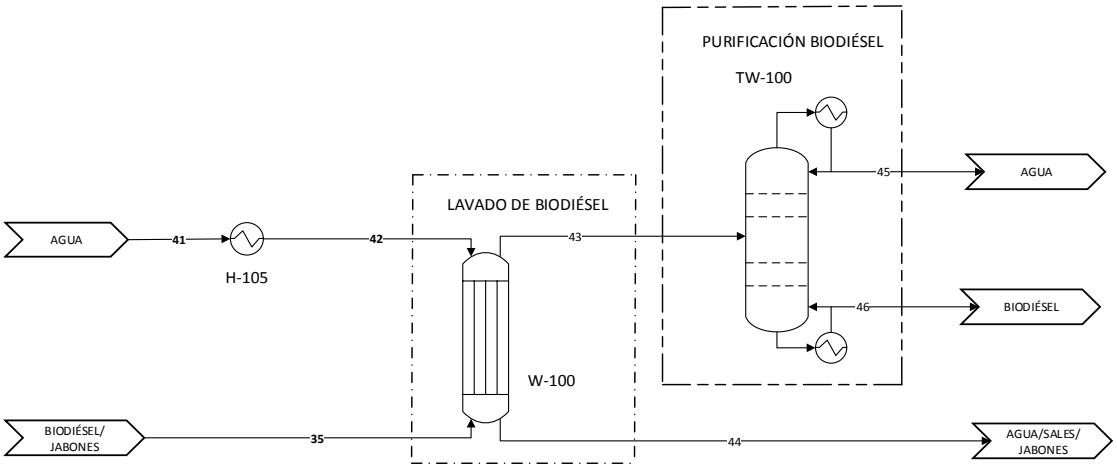


Figura 3.21. Lavado y purificación de biodiésel procesos cocorriente y contracorriente.

4. Reactores de película líquida descendente

La reacción de transesterificación es una reacción controlada principalmente por la difusión de los reactivos, este es uno de los mayores limitantes. Como consecuencia de esto, es necesario aumentar el área de contacto entre los reactantes. Como se había mencionado anteriormente hay varios métodos para aumentar el área de contacto, entre los que se encuentran los reactores de película líquida descendente.

Los reactores de película líquida-líquida, permite la transferencia de masa de un componente líquido inmiscible a otro. El principio que utilizan para operar es el siguiente: un reactante desciende a través del empaque del reactor formando una película de aceite (fase Oleosa). Sobre ella, en co-corriente o contracorriente, fluye el otro reactante, en este caso el alcohol mezclado con el catalizador, formando otra película (fase metanol). Al estar en contacto las dos fases se forma una interface en la cual se presenta la transferencia de masa, como consecuencia de la diferencia de concentraciones de reactantes y productos [87].

A partir de los resultados obtenidos por Narvaéz [53] y Cadavid [88], se demostró que es posible producir biodiésel en reactores de película líquida-líquida en un esquema de proceso continuo operando en flujo en co-corriente y contracorriente. Las principales ventajas de este reactor son disminuir los tiempos de residencia, la reducción de la inversión inicial y de los costos operativos.

El reactor tiene una estructura tubular. En el interior tiene un empaque que consiste en una serie de filamentos o hilos de acero inoxidable. Como ya se había mencionado el reactor puede operar en dos configuraciones de flujo co-corriente y contracorriente. Cuando el

proceso se realiza implementando el flujo en co-corriente presenta ciertas limitaciones por el equilibrio químico y de fases, por lo que es necesario realizar dos etapas de operación. En cada una deben realizarse procesos de separación. En la configuración contracorriente no se requieren dos etapas de reacción, ya que la separación y la reacción ocurren de forma simultánea (extracción reactiva).

Este capítulo presenta la implementación de los reactores dentro de la simulación y el desarrollo de las ecuaciones de escalado de los mismos.

4.1 Implementación de los reactores en la simulación

El modelo cinético de la reacción de transesterificación fue presentado en la Figura 1.5. En esta hay tres etapas reacción, en donde los triglicéridos (TG) son convertidos en diglicéridos (DG). Posteriormente los DG se convierten en monoglicéridos (MG) y el último paso es la conversión de MG a glicerol (G). En cada etapa se forma una molécula de ésteres metílicos (FAME).

Teniendo en cuenta lo anterior, se realizó el balance de materia del reactor, presentado en las ecuaciones (4.1) a (4.6), que incluye la generación y consumo de cada componente. Estas ecuaciones incluyen tanto el modelo cinético como efecto de la resistencia a la transferencia de masa (MTR), que se presenta en la ecuación (4.7).

$$\frac{\partial C_{TG}}{\partial z} = \frac{\left([M]\left(-MRT\,(k_1[TG])\right) - [FAME](-k_{-1}[DG])\right)}{V_0} \qquad 4.1$$

$$\frac{\partial C_{DG}}{\partial z} = \frac{\left([M]\left(MTR(k_1[TG] - k_2[DG])\right) - [FAME](k_{-1}[DG] - k_{-2}[MG])\right)}{V_0} \qquad 4.2$$

$$\frac{\partial C_{MG}}{\partial z} = \frac{\left([M]\left(MRT\,(k_2[DG] - K_3[MG])\right) - [FAME](k_{-2}[MG] - k_{-3}[G])\right)}{V_0} \qquad 4.3$$

$$\frac{\partial C_{FAME}}{\partial z} = \frac{\left([M]\left(MTR(k_1[TG] + k_2[DG] + k_3[MG])\right) - [FAME](k_{-1}[TG] + k_{-2}[DG] + k_{-3}[MG])\right)}{V_0} \quad 4.4$$

$$\frac{\partial C_G}{\partial z} = \frac{\left([M]\left(-MTR(k_3[MG])\right) - [FAME](k_{-3}[MG])\right)}{V_0} \quad 4.5$$

$$\frac{\partial C_M}{\partial z} = \frac{\left([M]\left(-MRT\,(k_1[TG] + k_2[DG] + k_3[MG])\right) + [FAME](k_{-1}[DG] + k_{-2}[MG] + k_{-3}[G])\right)}{V_0} \quad 4.6$$

$$MTR = \frac{1}{1 + k_{MTR1}[TG] + k_{MTR2}[DG] + k_{MTR3}[MG]} \quad 4.7$$

Algunos estudios han señalado que la cinética de alcohólisis de aceites vegetales puede representarse por medio de una ley de velocidad de primer orden [84], [59]. En el presente trabajo se incluyó el término de la resistencia a la transferencia de masa (MTR) en el modelo. El MTR en el LLFR fue estudiado y evaluado por Noriega *et al* [85].

En la ecuación (4.8) el término k_{MTR} se calcula a partir de las constantes de velocidad de cada reacción k_i, k_c que es el coeficiente global de transferencia de masa y a_c el área de la superficie del empaque del volumen de reacción. El último término es el mismo para las dos configuraciones de flujo ya que el tipo de empaque y la fracción de volumen empacada son las mismas. El valor de k_c depende del tipo de patrón de flujo en el que se opere el reactor. En trabajos previos se ha establecido que el valor de k_c varía de acuerdo a la geometría y la velocidad de flujo. Para este trabajo el valor de k_c fue constante y se ajustó de acuerdo con los datos experimentales reportados por Noriega *et al* [85].

$$k_{MRT} = \frac{k_i}{k_c * a_c} \quad 4.8$$

Las constantes cinéticas utilizadas se presentan en la Tabla 4.1, y son las reportadas por Narvaéz *et al* [84]. Para el proceso de co-corriente se incluyen las constantes de reactivos a productos y sus inversas. Sin embargo, para el proceso de contracorriente no se incluyen las constantes de productos a reactivos ya que en esta configuración de flujo se eliminan

muy rápidamente los productos intermedios y, por lo tanto, no se presentan reacciones reversibles. Los valores de k_c se determinaron para cada proceso de manera experimental y a_c es el mismo para los dos procesos. Los valores se presentan en la Tabla 4.1.

Una vez se tienen los parámetros de la cinética estos se implementan en Aspen Plus® mediante el modelo cinético Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson (LHHW). Para corroborar que el modelo implementado representa de forma adecuada el comportamiento que se presentó experimental, se realizó un análisis de sensibilidad que permite validar el comportamiento a nivel de escala de banco.

Tabla 4.1. Parámetros y constantes usadas para los procesos de cocorriente y contracorriente.

Grupo	Parámetro	Procesos Cocorriente	Proceso Contracorriente
Constantes Cinéticas $(L/gmol \cdot min)$	k_1	0.049	0.049
	k_{-1}	0.112	0
	k_2	0.226	0.226
	k_{-2}	0.133	0
	k_3	0.122	0.122
	k_{-3}	0.016	0
Resistencia a la transferencia de masa	k_c	$1 * 10^{-4}$	$1.65 * 10^{-4}$
	a_c	$5.33 * 10^3$	$5.33 * 10^3$
	k_{MRT1}	0.845	0.512
	k_{MRT2}	4.116	2.494
	k_{MRT3}	0.485	0.294

Para el análisis de sensibilidad se seleccionaron tres posibles radios 0.5 m, 1m y 1.5 m y sus respectivas longitudes calculadas a partir de la ecuación (4.12). Por medio del análisis de sensibilidad de obtiene la concentración TG, DG, MG, M y G en función de la longitud del reactor. Con estos resultados y las constantes reportadas en la Tabla 4.1, se calcula el MTR utilizando la ecuación 4.7. Y se grafica el MTR en función del volumen del reactor normalizado utilizando la ecuación 4.9.

$$\frac{L}{d} = 5 \qquad 4.9$$

A continuación, en las Figura 4.1 y Figura 4.2, se presenta el perfil de concentración de los componentes en función del volumen normalizado del reactor. Para la Figura 4.1 en la primera sección de reactor se disminuye la concentración de TG y aumenta la concentración de DG, MG, G y FAME. Sin embargo, se alcanza una concentración máxima por lo que es necesario agregar más metanol y realizar una segunda etapa de transesterificación, en la cual se alcanza la concentración deseada de FAME y la concentración de TG, DG y MG disminuye. En la primera fracción del volumen del primer reactor se presentan picos en las concentraciones de DG y MG, después la concentración de estos disminuye de manera sostenida.

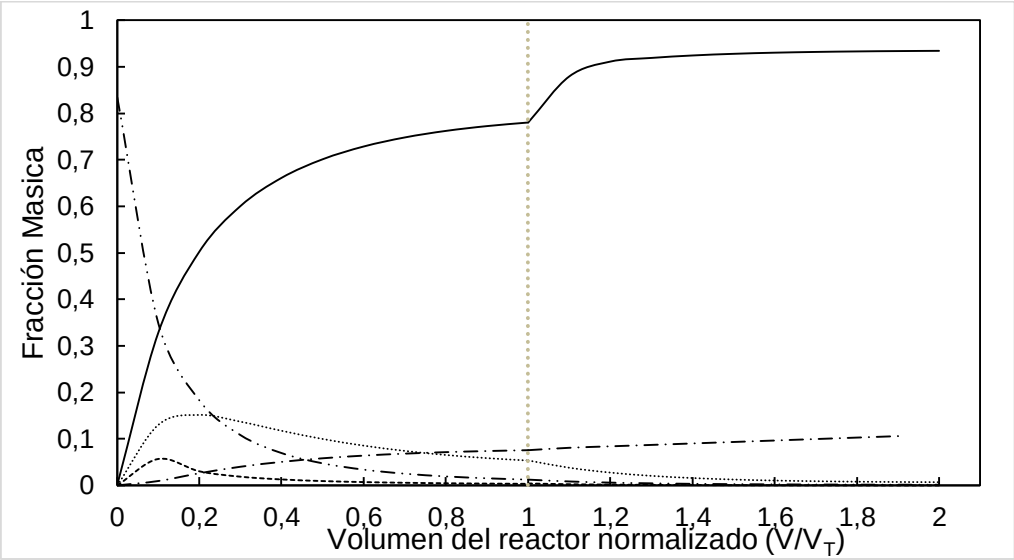


Figura 4.1. Perfil de componentes (Fracción Másica) del reactor que opera en cocorriente, FAME (——), TG (· · –), DG (– – –), MG (·····) y G (— ·).

Lo mismo se observa en la Figura 4.2, pero en esta ocurre en una fracción muy pequeña del reactor, lo que permite inferir que el reactor alcanza la conversión de ésteres metílicos con una longitud menor. En la Figura 4.3 se amplía la escala del volumen normalizado del reactor. Para el proceso en co-corriente se requiere 2,2 veces el volumen de contracorriente para alcanzar la misma composición de FAME.

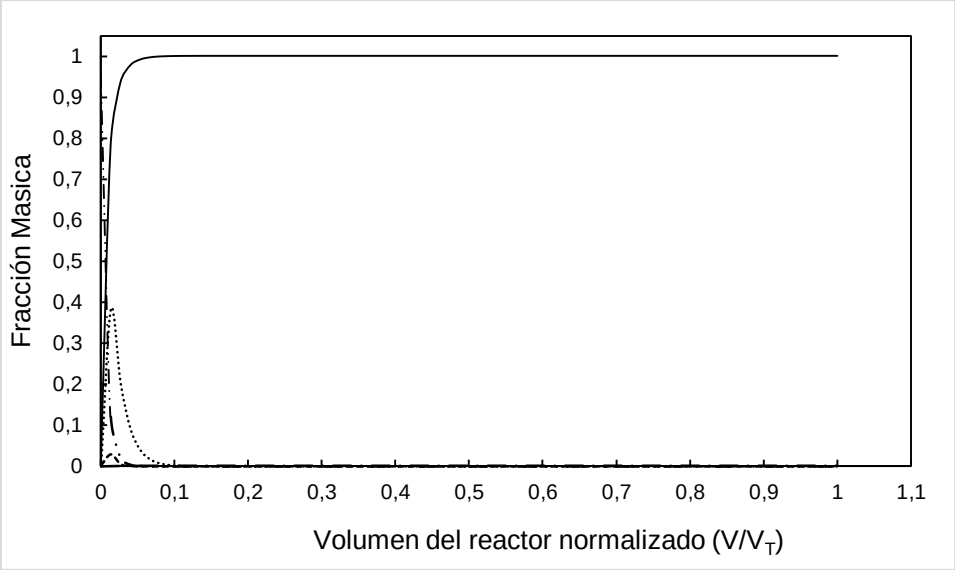


Figura 4.2. Perfil de componentes (Fracción Másica) del reactor que opera en cocorriente, FAME (——), TG (· · –), DG (– – –), MG (·····) y G (— ·).

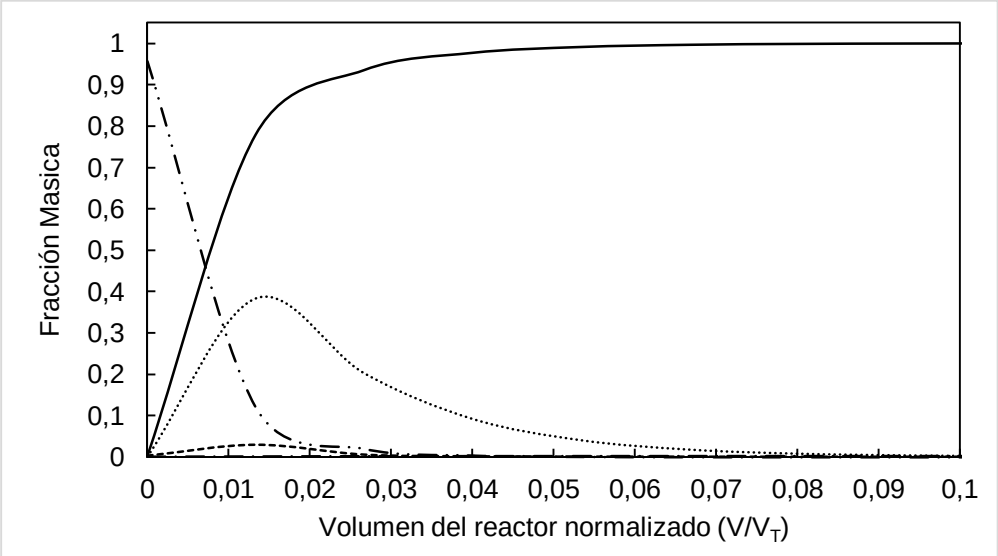


Figura 4.3. Perfil de componentes (Fracción Másica) del reactor que opera en contracorriente, FAME (——), TG (· · –), DG (– – –), MG (·····) y G (— ·).

La variación de las concentraciones en función del volumen normalizado y los perfiles obtenidos son semejantes a los obtenidos experimentalmente por Narvaéz *et al* [84]. En la Figura 4.4 se graficó la variación de la MRT en función del volumen normalizado. Con ella se demuestra que al tener una concentración alta de TG, DG y MG, la resistencia a la

transferencia de masa tiende a ser baja. Sin embargo, a medida que se aumenta el volumen del reactor es decir a medida que aumenta la longitud, la concentración de TG, DG, y MG disminuye, lo que hace que la MRT aumente, y la resistencia a la transferencia de masa es baja en las longitudes finales del reactor.

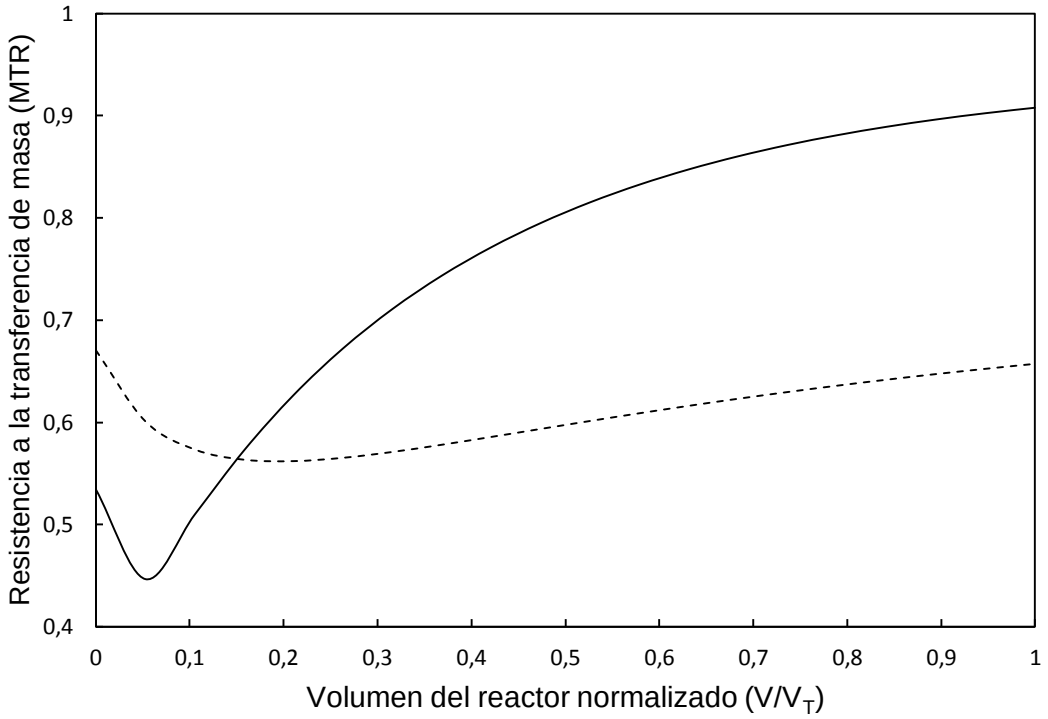


Figura 4.4. Resistencia a la transferencia de masa en función de volumen del reactor normalizado. Cocorriente (—) y Contracorriente ( )

4.2 Escalado reactores

El escalado de reactores es el proceso mediante el cual se diseña y construye a gran escala un proceso o equipo con base en los resultados obtenidos a nivel de banco o laboratorio. Tradicionalmente este proceso se realiza a partir de heurísticos [89]. Por medio del escalado se trata de encontrar reglas cuantitativas que permiten describir el funcionamiento de un proceso químico a diferentes escalas y condiciones de operación.

Para realizar el escalado de un proceso hay que tener en cuenta conocimientos básicos del comportamiento del proceso, cinéticas involucradas en el proceso, modelos

matemáticos que lo representen, datos experimentales y la dinámica de los fluidos o componentes involucrados. Los modelos matemáticos es la síntesis de los datos experimentales y es una de las principales herramientas para lleva a cabo el proceso de escalado. En estos se pueden incluir los fenómenos de transporte que involucran los balances de materia, momento y energía [90].

Un factor clave es conocer la cinética o cinéticas involucradas en el proceso. La cinética representa una gran incertidumbre dentro del proceso ya que puede tener involucrados fenómenos de transporte y dinámicas de fluidos que son irrelevantes a ciertas escalas. Sin embargo, a mayor escala pueden presentar ciertos fenómenos [90].

Para llevar a cabo el proceso de escalado se puede implementar el principio de semejanza, pueden establecerse varios tipos de semejanzas: geométrica, mecánica, térmica y química [89]. Para los reactores de película líquida descendente se aplicará el principio de semejanza geométrica, suponiendo que al escalar el proceso se mantienen la cinética y la hidrodinámica, esto de acuerdo a los experimentos realizados en laboratorio.

4.2.1 Reactor LLFR que opera co-corriente

En el caso del reactor de película líquida descendente que opera en co-corriente se estableció que la relación entre el diámetro y la longitud del reactor estaba dado por la ecuación (4.9). A partir de esta relación se estableció un volumen de reactor para cada capacidad. Una vez se tenía un volumen base se procedió a realizar un análisis de sensibilidad por medio del cual se obtuvo la concentración de TG, DG y MG en función de la longitud del reactor. Con estos datos se calculó el rendimiento y la conversión por medio de las ecuaciones (4.10) y (4.11).

$$Rendimiento = \frac{FAME_{out} - FAME_{in}}{3\,(TG_{out} - TG_{in}) + 2(DG_{in} - DG_{out}) + (MG_{in} - MG_{out})} \qquad 4.10$$

$$Conversión = \frac{Moles_{in} - Moles_{out}}{Moles_{in}} * 100 \qquad 4.11$$

A partir de estos cálculos y por medio del análisis de sensibilidad, se determinó el volumen del reactor cuando se alcanzara una conversión del 98.5% y un rendimiento superior al 96%. Este proceso se realizó para las siguientes capacidades: 20,000 t/a, 40,000 t/a, 60,000 t/y, 80,000 t/a, 100,000 t/a y 120,000 t/a, y para diferentes diámetros: 0.5 m; 1 m; 2m; 3m; 4m y 5m. A partir de estos resultados se graficó la longitud (m) en función de la capacidad (t/a), como se presenta en la Figura 4.5.

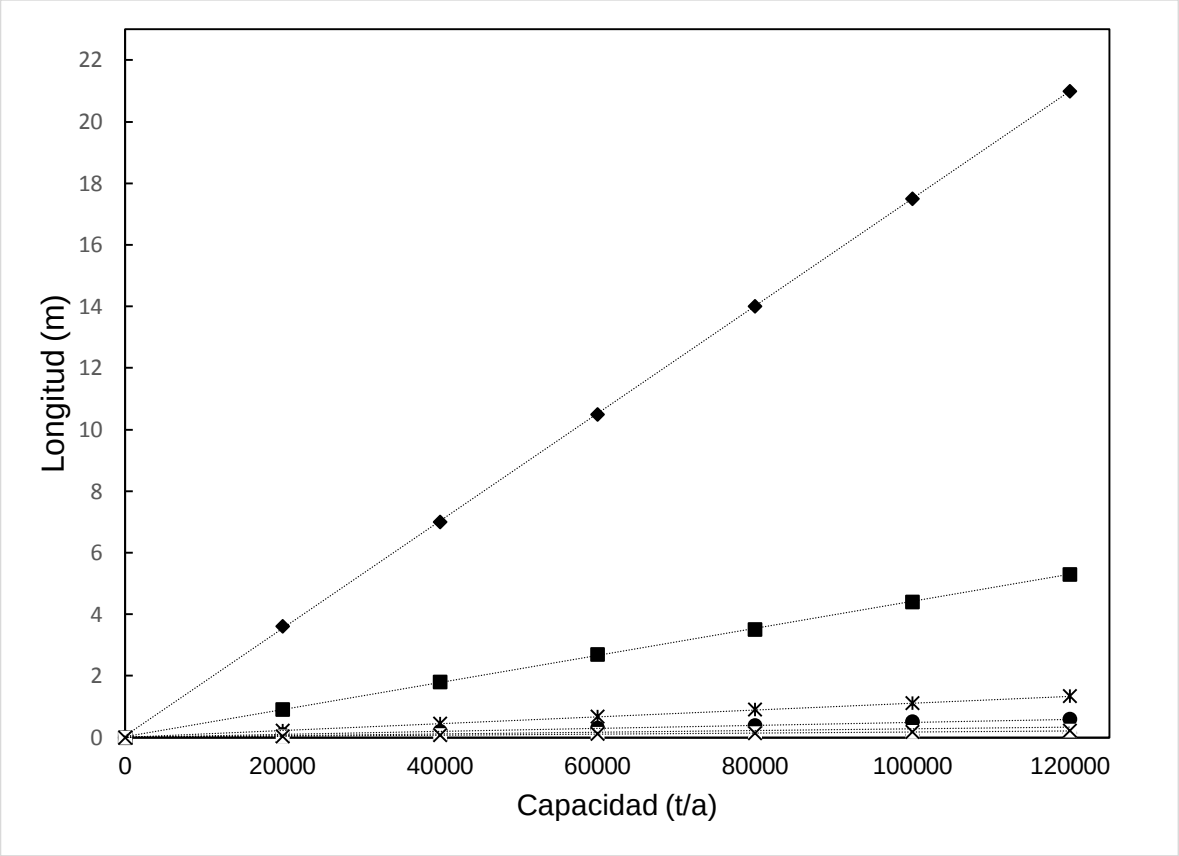


Figura 4.5. Longitud en función de la capacidad para el reactor operado en cocorriente a diferentes diámetros (◆) 0.5 m, (■) 1m, (✳) 2 m (●) 3m, (▲) 4 m y (×) 5m.

A partir de la Figura 4.5 por medio de una regresión lineal se encontró la ecuación que permite hallar una relación matemática de la longitud del reactor en función de la capacidad de la planta. Estas tienen la forma general que se presenta en la ecuación 4.12. Donde $L\ (m)$ es la longitud del reactor y $q\ (t/a)$ la capacidad de la planta. El término b es el punto de corte con el eje *y* en este caso es cero, como se puede observar en la figura. (En el Anexo A se encuentran las ecuaciones y su respectivo ajuste)

$$L = m \cdot q + b \quad 4.12$$

Realizando operaciones algebraicas con las ecuaciones obtenidas a partir de la Figura 4.5 y que presentan la forma de la ecuación 4.12. Se obtiene que la pendiente de la recta, es una relación entre la longitud y la capacidad de la planta. Y presenta la forma de la ecuación 4.13:

$$\frac{L}{q} = m \qquad 4.13$$

Para cada diámetro evaluado se tiene una pendiente. A partir de esto se realizó una gráfica que permite relacionar la pendiente (L/q) con el diámetro, y se obtuvo la Figura 4.6, a la cual se le encontró la tendencia mediante una regresión exponencial.

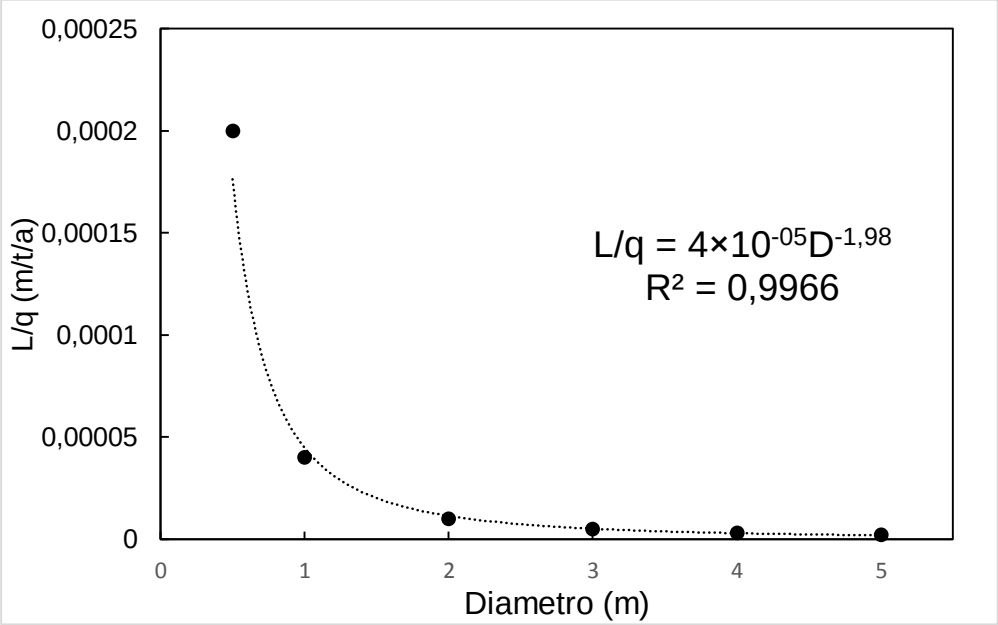


Figura 4.6. Relación longitud capacidad en función del diámetro

A partir de la ecuación obtenida por medio de la regresión, ecuación (4.14), y realizando un tratamiento algebraico usando la ecuación 4.9, se obtiene la siguiente ecuación (4.15).

$$\frac{L}{q} = 4 \cdot 10^{-5} \cdot d^{-1.98} \qquad 4.14$$

$$L = 4 \cdot 10^{-5} \cdot d^{-1.98} \cdot q$$

$$5d = L$$

$$5d = 4 \cdot 10^{-5} \cdot d^{-1.98} \cdot q$$

$$q = \frac{5d}{4 \cdot 10^{-5} \cdot d^{-1.98}} \quad 4.15$$

A partir de la ecuación (4.15) se construye una gráfica de diámetro en función de la capacidad de la planta y permite obtener la ecuación (4.16), por medio de la cual se estable un diámetro de acuerdo a la capacidad de aceite a tratar.

$$d = 0.0195 \cdot q^{0.3356} \qquad 4.16$$

4.2.2 Reactor LLFR que opera en contracorriente

En el caso del reactor de película líquida descendente que opera en contracorriente se estableció que la relación de diámetro/longitud del reactor está dada por una función que fue calculada con los datos obtenidos a partir del modelo reportado por Cadavid *et al* [91]. A partir de estos se obtuvo la ecuación (4.17).

$$\frac{L}{d} = 9 \cdot 10^{-6} \cdot q + 1.7 \qquad 4.17$$

Al igual que en el caso del reactor que opera en co-corriente se realizó una análisis de sensibilidad por medio del cual se obtuvo la concentración de TG, DG y MG en función de la longitud del reactor. Con estos datos se calculó el rendimiento y la conversión por medio de las ecuaciones (4.10) y (4.11). A partir de esto se determinó el volumen del reactor necesario para una conversión del 98.5% y un rendimiento superior al 96%. Este proceso se realizó para las siguientes capacidades: 20,000 t/a, 40,000 t/a, 60,000 t/y, 80,000 t/a, 100,000 t/a y 120,000 t/a, y para diferentes diámetros: 0.5 m; 1 m; 2m; 3m; 4m y 5m. A

partir de estos resultados se graficó la longitud en función de la capacidad, como se presenta en la Figura 4.7.

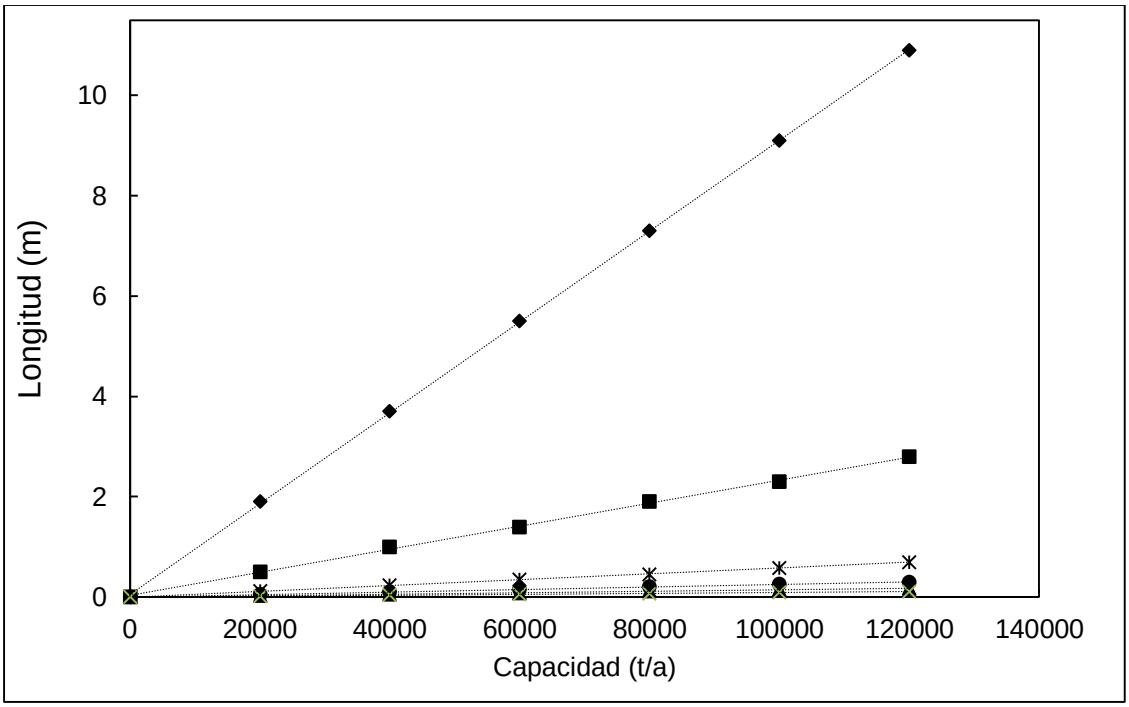


Figura 4.7. Longitud en función de la capacidad para el reactor operado en cocorriente a diferentes diámetros (◆) 0.5 m, (■) 1m, (✳) 2 m (●) 3m, (▲) 4 m y (✕) 5m.

A partir de la Figura 4.7 y por medio de una regresión lineal, se encontró la ecuación que permite hallar una relación matemática de la longitud del reactor en función de la capacidad de la planta. Estas tienen una forma general como la que presentaba en la ecuación (4.12), donde $L\ (m)$ es la longitud del reactor y $q\ (t/a)$ es la capacidad de la planta. El término b es el punto de corte con el eje y, en este caso es cero como se puede observar en la figura. (En el Anexo B se encuentran las ecuaciones y su respectivo ajuste).

Realizando operaciones algebraicas con las ecuaciones que tienen la forma de la ecuación (4.12) se obtiene que la pendiente de la recta. Esta es una relación entre la longitud y la capacidad de la planta de la siguiente manera:

$$\frac{L}{q} = m$$

Para cada diámetro se tiene una pendiente, de este modo se realizó una gráfica que permite relacionar la pendiente (L/q) con el diámetro al igual que en reactor LLFR que opera en cocorriente, y se obtuvo la Figura 4.8. A partir de los datos obtenidos se realizó una regresión exponencial mediante la cual se halló la tendencia.

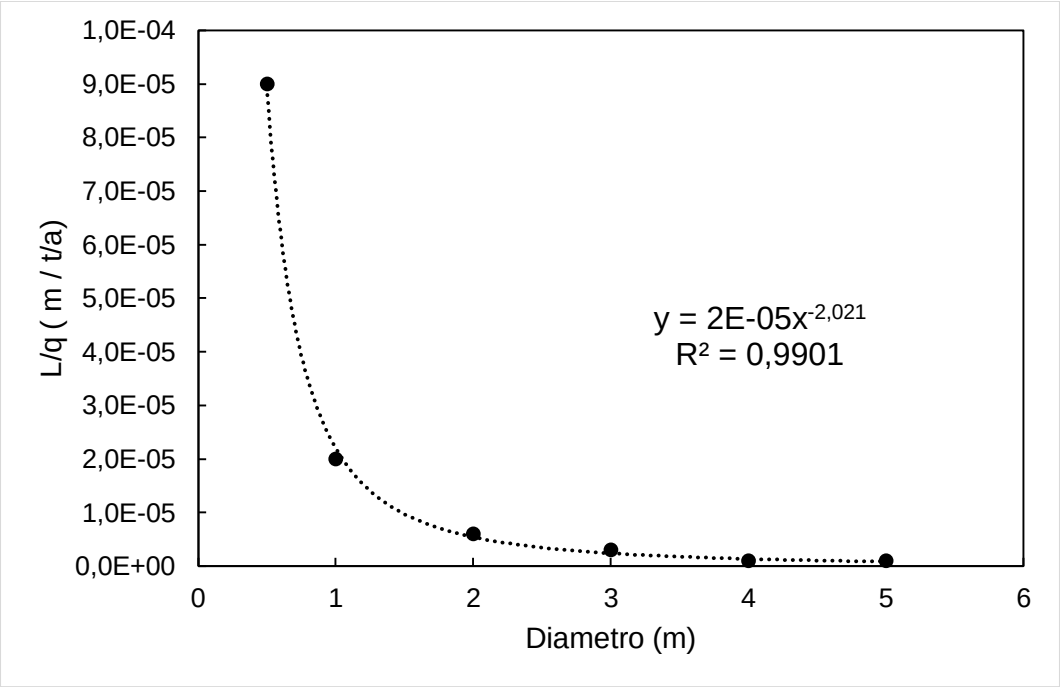


Figura 4.8. Relación longitud capacidad en función del diámetro.

Por medio de la regresión se obtiene la ecuación (4.18), y realizando un tratamiento algebraico y usando la ecuación (4.17), se obtiene la ecuación (4.19).

$$\frac{L}{q} = 2 \cdot 10^{-5} \cdot d^{-2.021} \qquad 4.18$$

$$L = 2 \cdot 10^{-5} \cdot d^{-2.021} \cdot q$$

$$\frac{L}{d} = 9 \cdot 10^{-6} \cdot q + 1.7$$

$$L = 9 \cdot 10^{-6} \cdot q \cdot d + 1.7 \cdot d$$

$$2 \cdot 10^{-5} \cdot d^{-2.021} \cdot q = 9 \cdot 10^{-6} \cdot q \cdot d + 1.7 \cdot d$$

$$q = \frac{1.7 \cdot d}{(0.258\, d^{-2.021} - 9 \cdot 10^{-6} \cdot d)} \qquad 4.19$$

A partir de la ecuación (4.19) se construye una gráfica de diámetro en función de la capacidad de la planta. Y a partir de estos datos se encuentra la ecuación (4.20), por medio de la cual se establece un diámetro de acuerdo con el flujo de aceite a tratar.

$$d = 0.0261 \cdot q^{0,321} \qquad 4.20$$

5. Resultados de la simulación del proceso de producción de biodiésel

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos en la simulación de los tres procesos previamente descritos y para las diferentes capacidades de producción. Se muestran algunos de ellos etapa por etapa. Adicionalmente, se calculan indicadores que permiten comprobar la eficiencia del proceso en aspectos como productividad, eficiencia energética, reducción de consumo de servicios industriales, entre otros. Por otra parte se presenta el balance de energía para cada proceso.

5.1 Resultados simulación por etapas

El diagrama de operaciones del proceso general se presentó en la Como se había mencionado anteriormente, la simulación se realizó en el programa Aspen Plus® V.8.4, para los tres procesos, cada uno para capacidades de procesamiento de aceite de palma de 40,000, 80,000 y 120,000 toneladas por año. Estas capacidades corresponden a capacidad alta, media y baja con referencia en las plantas de producción que actualmente operan en Colombia. A continuación se presentan los diagramas de flujo que se implementaron para simular cada proceso y sus resultados por etapas y capacidades. En el Anexo C se presentan los diagramas de flujo de los procesos simulados.

5.1.1 Etapa esterificación

La reacción de esterificación de los AGL presentes en el aceite de palma se realiza en un reactor de tanque agitado RE-100. En la Figura 5.1 se presenta la conversión de ácidos grasos en función del tiempo de reacción, que muestra la máxima conversión, 60%, en un tiempo de 2 horas, la conversión no cambia después de la primera hora.

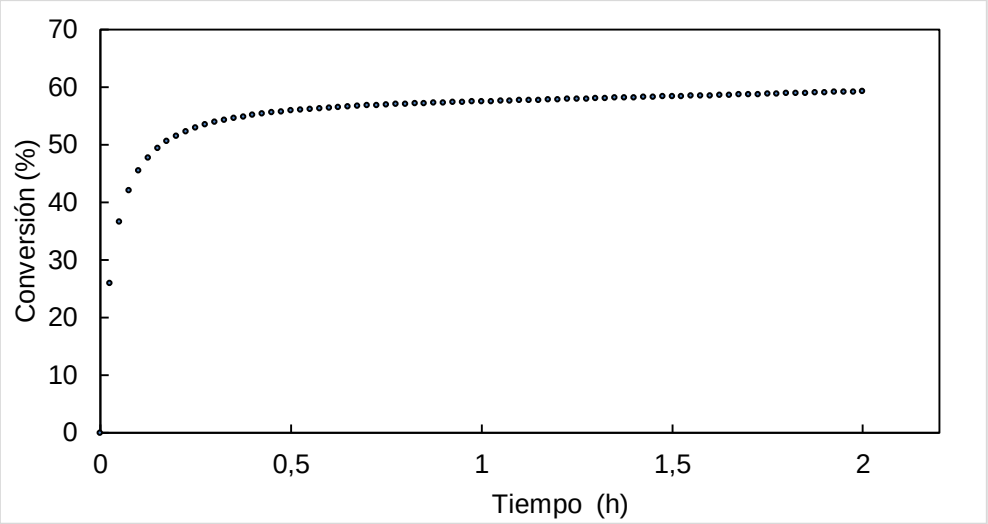


Figura 5.1. Conversión de AGL en el reactor de esterificación RE-100 en función del tiempo. Temperatura 60°C, relación molar (Metanol: AGL 3:1).

La Figura 5.2 muestra la concentración de AGL, ésteres metílicos y agua en función del tiempo. Se observa que a medida que disminuye la concentración AGL aumenta la concentración de FAME y la concentración de agua. El porcentaje de AGL en el aceite pasa de 5.33% a menos del 3%. Esto reduce la formación de jabones en el proceso de transesterificación.

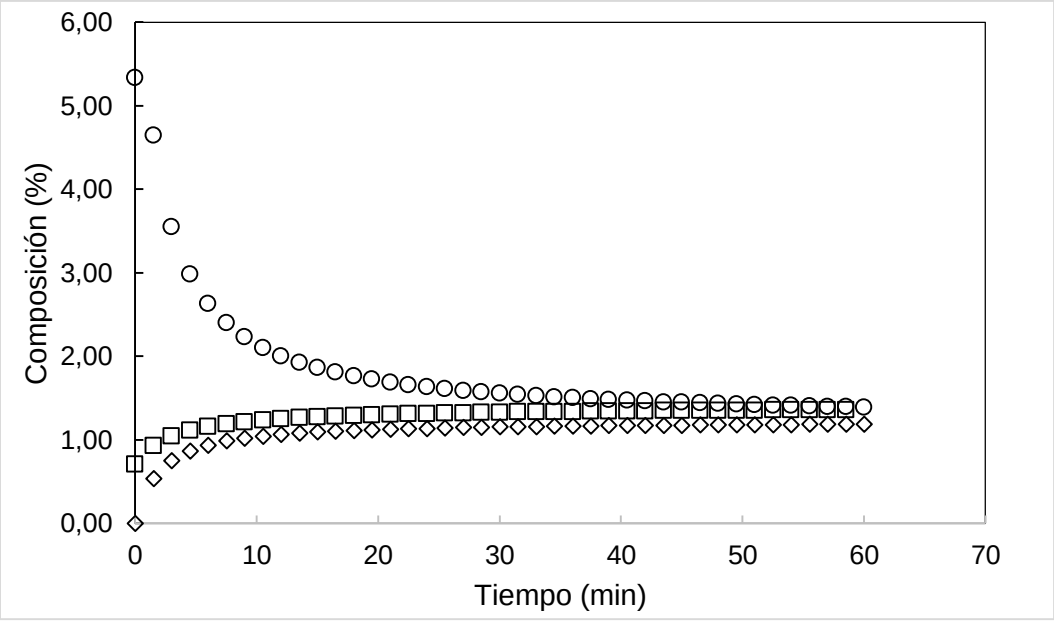


Figura 5.2 Perfil de concentraciones en el RE-100, (○) AGL, (□) FAME y (◇) Agua

Para los tres procesos la etapa de esterificación es la misma. En la Tabla 5.1 se presenta el volumen del reactor para cada capacidad, incluidas las condiciones de operación.

Tabla 5.1. Características del reactor de esterificación RE-100

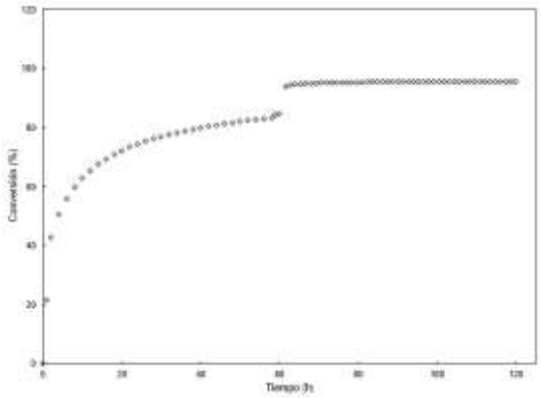
Especificaciones	Capacidad (t/a)		
	40,000	80,000	120,000
Volumen de reactor (m^3)	2.9	5.8	8.8
Tiempo de residencia (min)	60	60	60
Conversión de AGL (%)	67	68	73
Agua inicial (%)	0	0	0
AGL inicial (%)	5.3	5.3	5.3
Agua final (%)	1.18	1.24%	1.32
AGL final (%)	1.77	1.72	1.523
Presión (atm)	1	1	1
Temperatura (℃)	60	60	60

5.1.2 Etapa transesterificación

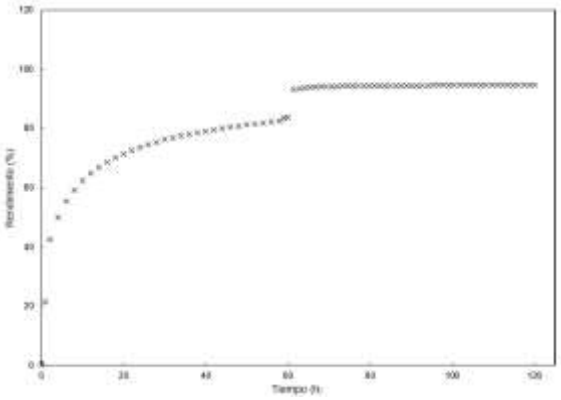
Para la etapa de transesterificación se evalúa la conversión de TG para cada proceso y para las tres capacidades. En la Figura 5.3 se presenta la conversión para el proceso convencional. La máxima conversión que alcanza el proceso es 97.00%, 96.00% y 95.00%, para las capacidades de 120,000, 80,000 y 40,000 t/a respectivamente.

El rendimiento[1] en el proceso convencional se encuentra en el intervalo comprendido entre 93.0 a 93.5 % para las tres capacidades. Tanto en las gráficas de rendimiento como en las de conversión se observa que estás variables llegan a un valor constante al finalizar la primera etapa de reacción. Al separar el glicerol formado y agregar metanol fresco para la segunda etapa de reacción, se logra conversión y rendimiento superiores al 95.00% y 93.00%, respectivamente.

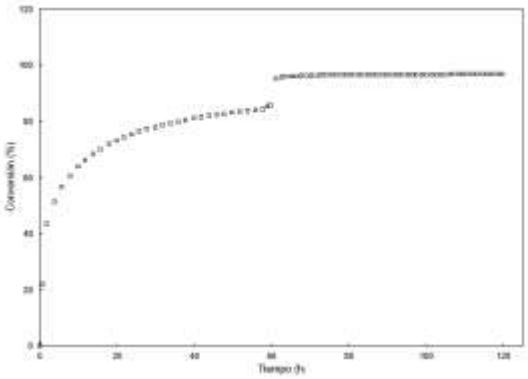
[1] Rendimiento: Se define como kg de ésteres metílicos formados por kg de aceite que reaccionó



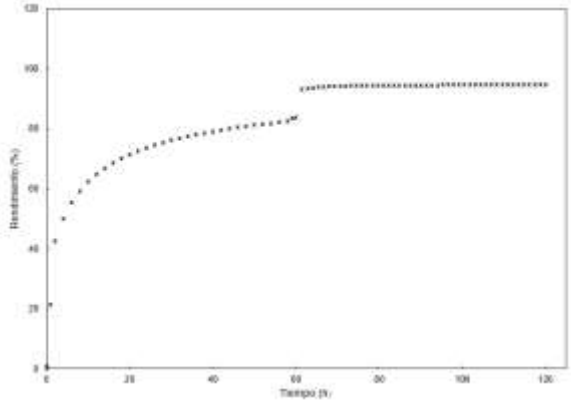
a) Conversión Capacidad 40,000 t/a (◇)



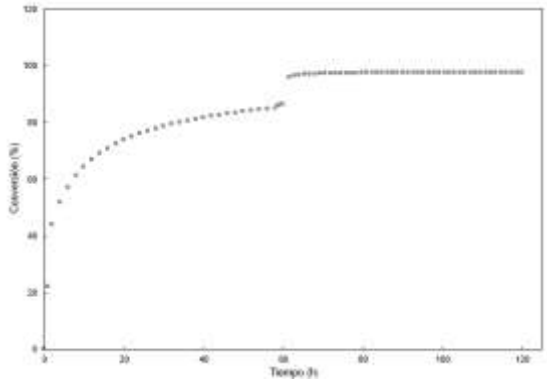
b) Rendimiento Capacidad 40,000 t/a (×)



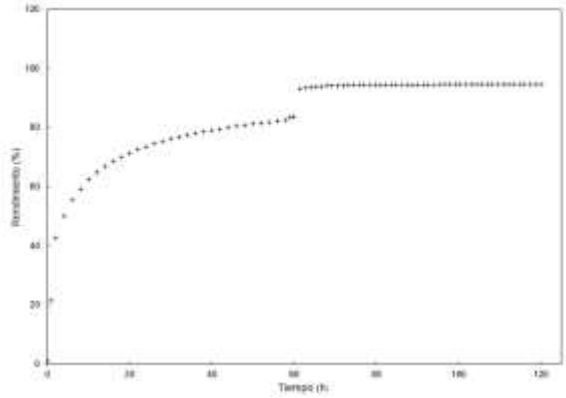
c) Conversión Capacidad 80,000 t/a (□)



d) Rendimiento Capacidad 80,000 t/a(∗)



e) Conversión Capacidad 120,000 t/a (○)



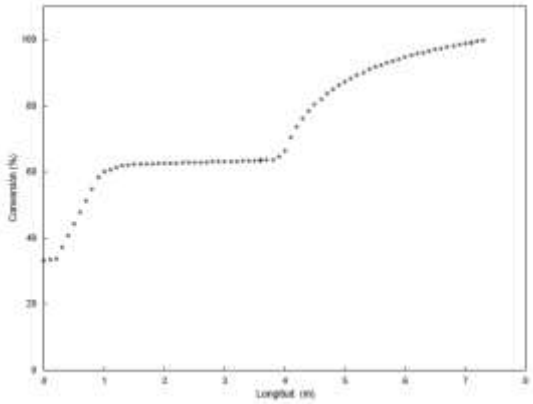
f) Rendimiento Capacidad 120,000 t/a ( )

Figura 5.3. Conversión y rendimiento para el proceso convencional para cada capacidad.

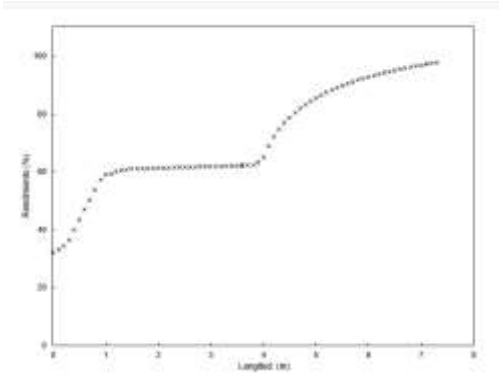
Para el proceso co-corriente la conversión de TG y el rendimiento de ésteres metílicos se presentan en la Figura 5.4. La máxima conversión que alcanza el proceso es 99.78 %, 99.68% y 98.34% para las capacidades de 120,000 t/a, 80,000 t/a y 40,000 t/a, respectivamente. En cuanto al rendimiento a ésteres metílicos para el proceso de co-corriente, está entre 97.23 a 97.78%. Al igual que el proceso convencional, la conversión y rendimientos logrados en el primer reactor no satisfacen lo establecido en las normas de producto, por lo que se requiere una segunda etapa de reacción en la cual se logran las conversiones antes mencionadas.

Finalmente, en el proceso de contracorriente se obtienen la máxima conversión y rendimiento de los tres proceso, utilizando el menor volumen de reacción, tal y como se presenta en la Figura 5.5. La conversión obtenida es de 99.80%, 99.75% y 99.70% para capacidades de 120,000; 80,000 y 40,000 t/a respectivamente. De igual manera los rendimientos de las tres capacidades antes mencionada, son en orden descendente 99.61%,99.14% y 98.23%.

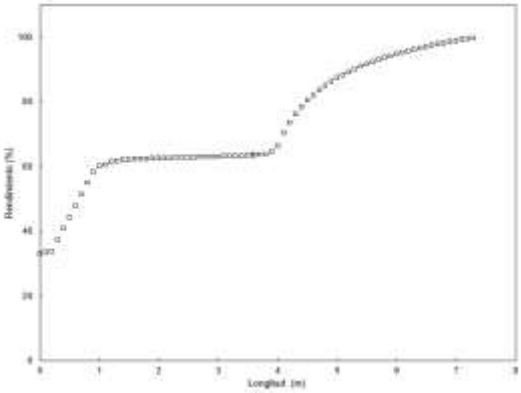
Estableciendo un orden, el proceso de contracorriente presenta una mayor conversión, seguido por el proceso en co-corriente y finalmente el proceso convencional. Esta misma tendencia se presenta en el rendimiento. Esto se debe a que los proceso que implementan el reactor LLFR mejoran la transferencia de masa como reporta Cadavid *et al* [11]y Narvaéz *et al* [16].



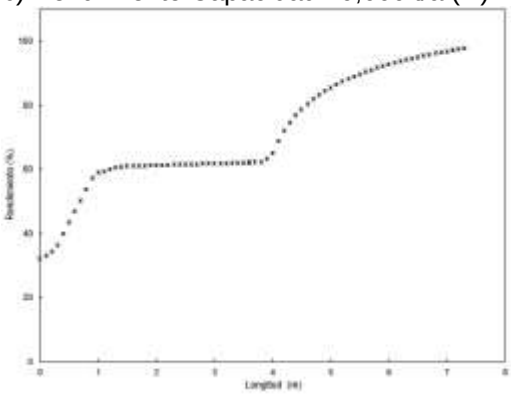
a) Conversión Capacidad 40,000 t/a (◇)



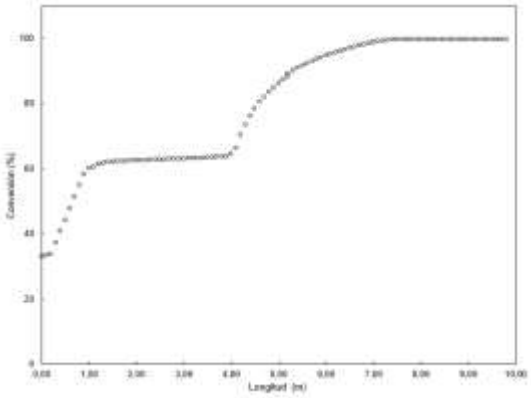
b) Rendimiento Capacidad 40,000 t/a (×)



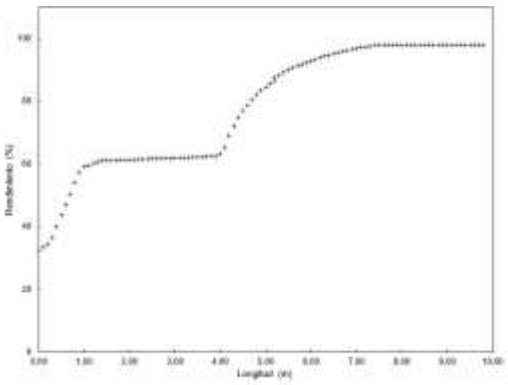
c) Conversión Capacidad 80,000 t/a (□)



d) Rendimiento Capacidad 80,000 t/a(✱)

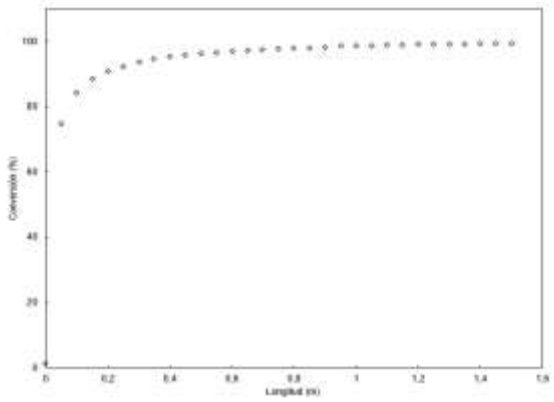


e) Conversión Capacidad 120,000 t/a (○)

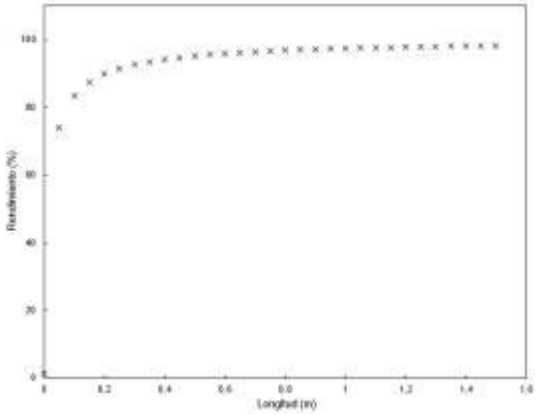


f) Rendimiento Capacidad 120,000 t/a ( )

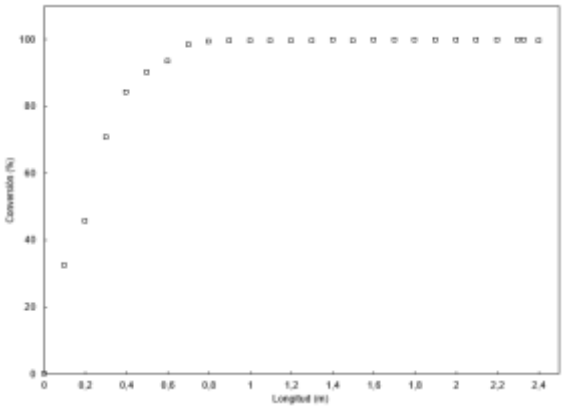
Figura 5.4. Conversión y Rendimiento para el proceso cocorriente para cada capacidad.



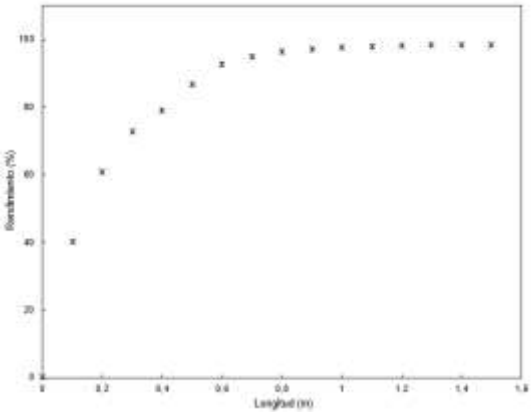
a) Conversión Capacidad 40,000 t/a (◇)



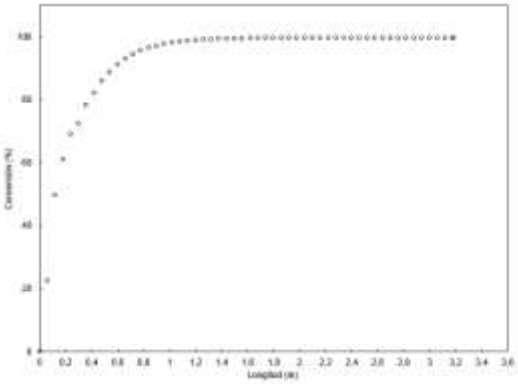
b) Rendimiento Capacidad 40,000 t/a (×)



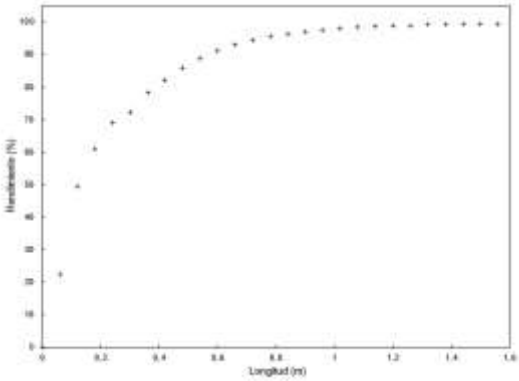
c) Conversión Capacidad 80,000 t/a (□)



d) Rendimiento Capacidad 80,000 t/a(∗)



e) Conversión Capacidad 120,000 t/a (○)



f) Rendimiento Capacidad 120,000 t/a ( )

Figura 5.5. Conversión y Rendimiento para el proceso contracorriente para cada capacidad.

En la Figura 5.6 se compara el volumen de reacción para los tres procesos. El proceso de contracorriente, requiere el menor volumen, con un reducción de 56.60%, 59.8% y 64.6% frente al proceso convencional, para las capacidades de 40,000 t/a, 80,000 t/a y 120,000 t/a, respectivamente. Frente al proceso co-corriente la reducción del volumen es de 38.02%, 44.68% y 46.25% para las capacidades en orden ascendente de producción. El proceso en co-corriente reduce el volumen en 19.20% ,35.13% y 36.11% para las capacidades de 40,000 t/a, 80,000 t/a y 120,000 t/a respectivamente, frente al proceso convencional.

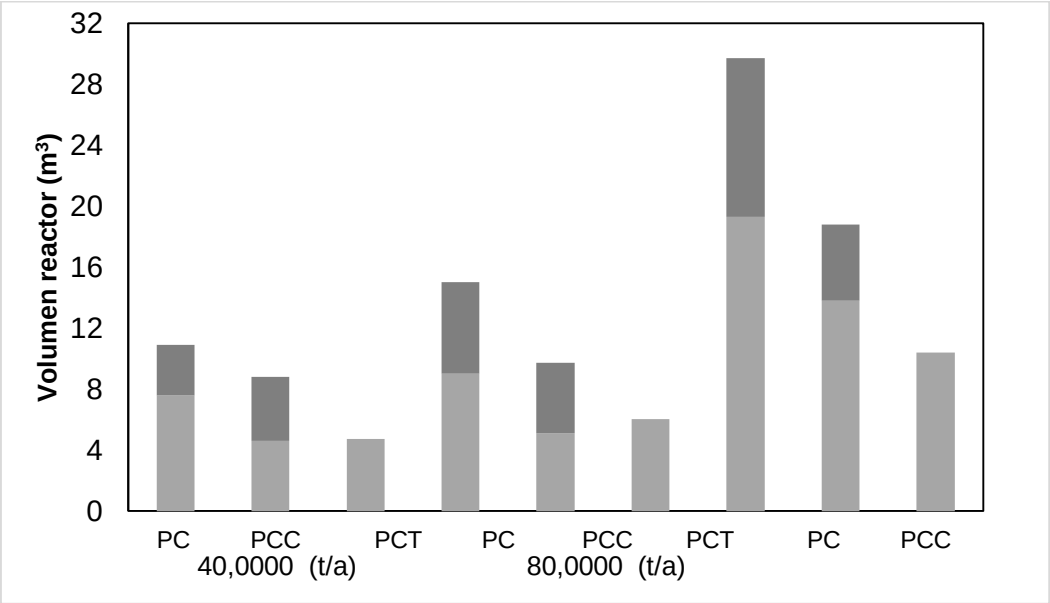


Figura 5.6. Volumen de reactores etapa de Transesterificación etapa de transesterificación. Volumen reactor RT-100 (■), volumen reactor RT-101 (■). El proceso convencional es representado por (PC), el proceso de cocorriente por (PCC) y el proceso de contracorriente (PCT).

5.1.3 Etapa neutralización

En la etapa de neutralización se implementaron reactores CSTR en el proceso convencional y reactores LLFR en los procesos de co-corriente y contracorriente. En la Figura 5.7 se comprara el volumen de los reactores RN-100 y RN-101. El volumen que se requiere para el proceso convencional es mayor al requerido en los proceso de co-corriente y contracorriente.

Para una capacidad de 40,000 t/a el reactor RN-100 en el proceso convencional, requiere 1.5 veces el volumen del reactor utilizado en el proceso de co-corriente y contracorriente. Para la capacidad de 80,000 t/a el reactor en el proceso convencional requiere 1.2 veces el volumen del reactor utilizado en los otros procesos (Proceso co-corriente y contracorriente). Finalmente para un capacidad de 120,000 t/a, el proceso convencional requiere 1.1 veces el volumen de requerido para los proceso que implementan el reactor LLFR.

La misma tendencia se presenta para el reactor RN-101 utilizado para neutralizar la corriente pesada que contiene glicerol. Para una capacidad de 40,000 t/a se requiere dos veces el volumen usado en los procesos de co-corriente y contracorriente para el proceso convencional. Para la capacidad de 80,000 t/a en el proceso convencional se requiere 1.33 veces el volumen utilizado en los procesos que implementan el reactor LLFR. Para la capacidad de 120,000 t/a, el volumen requerido en el proceso convencional es 1.2 veces más que el utilizado en los otros procesos.

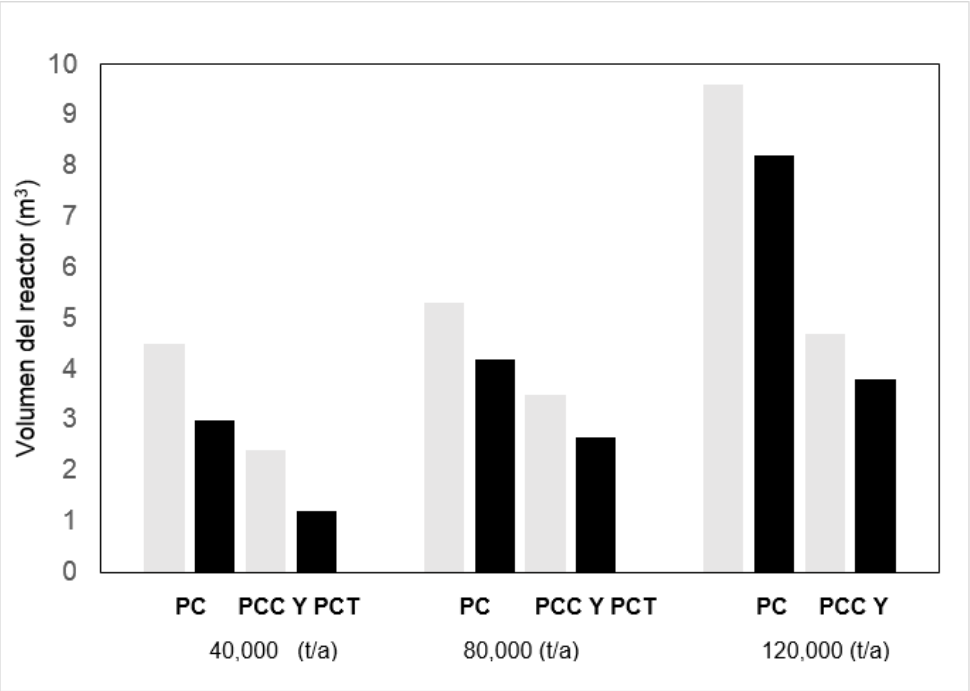


Figura 5.7. Volumen reactor etapa de neutralización. Volumen reactor RN-100 (□) y volumen reactor RN-101 (■). El proceso convencional es (PC), el proceso cocorriente y contracorriente es (PCC Y PCT).

5.1.4 Recuperación y purificación de metanol

En el proceso de recuperación de metanol la corriente liviana (Corriente 31), ingresa a la torre de destilación TB-100. Para el proceso convencional esta corriente tiene una composición de 96.00% p/p de biodiésel, mientras que para los proceso de co-corriente y contracorriente presenta una composición de 97.00% p/p de metanol. (Las corrientes y composición para los tres procesos y sus respectivas capacidades se presentan en el ANEXO C). El contenido de metanol es similar, la torres de destilación utilizada para los tres procesos es la misma, con las características que presenta la Tabla 5.2.

De igual manera la corriente pesada (Corriente 33), que contiene glicerol, se lleva a la torre de destilación TG-100, contiene un 66.00% p/p de metanol en el proceso convencional, un 57.00% p/p en el proceso de co-corriente y un 52.00% p/p en el proceso de contracorriente. La composición de metanol que presentan los tres procesos no varía de manera significativa.

Para la purificación de metanol se implementó la misma torre de destilación en los tres procesos, ya que la composición de metanol en la corriente 38 no difiere significativamente. Para el proceso convencional es de 97.00% p/p. Para los procesos en co-corriente y contracorriente contiene un 98.00% p/p de metanol. La corriente 38 requiere ser destilada en la TW-100 para remover el agua presente.

5.1.5 Etapa de lavado y purificación de biodiésel

La corriente 35 contiene biodiésel, jabones y sales, que deben removerse por medio de un lavado con agua. Para el proceso convencional se implementó un extractor líquido-líquido. Para los procesos de co-corriente y contracorriente se implementó un (contactor) LLFR. Al comparar los volúmenes empleados en cada proceso, el volumen del extractor líquido-líquido es 1.5 veces el volumen del reactor LLFR para la capacidad de 40,000 t/a. En el caso de la capacidad de 80,000 t/a, en el proceso convencional el extractor tiene 2.5 veces

el volumen empleado en los procesos de co-corriente y contracorriente. Finalmente, para una capacidad de 120,000 t/a, en el proceso convencional tiene 2.6 veces el volumen empleado en los otros procesos.

La corriente (Corriente 43) procedente del lavado tiene un porcentaje de FAME entre 97.00 y 98.00% p/p en los tres procesos. Para remover el contenido de agua presente en esta es necesario implementar una torre de destilación TW-101. Para los tres procesos tiene las mismas características. Adicionalmente en la Tabla 5.2 se presentan las cargas energéticas de los rehervidores y condensadores para las TB-100, TG-100 y TG-100.

La cantidad de jabones que se producen en el proceso convencional es 77 kg/h para una capacidad de 120,000 t/a. Para el proceso de co-corriente se producen 56 kg/h. Finalmente, en el proceso en contracorriente la cantidad de jabones producidos para una capacidad de 120,000 t/a es de 47 kg/h. La cantidad de jabones producidos en el proceso convencional incrementa el volumen del reactor de neutralización e incrementa el tamaño de la columna de lavado.

Tabla 5.2. Condiciones de operación y dimensiones de los equipos principales implementados en los tres procesos evaluados en el trabajo. Parte I

Equipos Principales			Convencional			Co-corriente			Contracorriente		
			40,000 t/a	80,000 t/a	120,000 t/a	40,000 t/a	80,000 t/a	120,000 t/a	40,000 t/a	80,000 t/a	120,000 t/a
Esterificación	RE-100	Temperatura(°C)	60	60	60	60	60	60	60	60	60
		Presión (kPa)	101.3	101.3	101.3	101.3	101.3	101.3	101.3	101.3	101.3
		Volumen (m^3)	2.92	5.8	8.8	2.92	5.8	8.8	2.92	5.8	8.8
Transesterificación	RT-100	Temperatura(°C)	60	60	60	60	60	60	60	60	60
		Presión (kPa)	101.3	101.3	101.3	101.3	101.3	101.3	101.3	101.3	101.3
		Volumen (m^3)	7.6	9.0	19.3	4.6	5.13	13.8	4.73	6.03	10.4
	RT-101	Temperatura(°C)	60	60	60	60	60	60	60	60	60
		Presión (kPa)	101.3	101.3	101.3	101.3	101.3	101.3	101.3	101.3	101.3
		Volumen (m^3)	3.3	6	10.43	4.2	4.6	5.0	-	-	-
Neutralización	RN-100	Temperatura(°C)	60	60	60	60	60	60	60	60	60
		Presión (kPa)	101.3	101.3	101.3	101.3	101.3	101.3	101.3	101.3	101.3
		Volumen (m^3)	4.5	5.3	9.6	3.0	4.2	8.2	3.0	4.2	8.2
	RN-101	Temperatura(°C)	60	60	60	60	60	60	60	60	60
		Presión (kPa)	101.3	101.3	101.3	101.3	101.3	101.3	101.3	101.3	101.3
		Volumen (m^3)	2.4	3.5	4.7	1.2	2.66	3.8	1.2	2.66	3.8

Tabla 5.3. Condiciones de operación y dimensiones de los equipos principales implementados en los tres procesos evaluados en el trabajo. Parte II

Principales equipos			Convencional			Co-corriente			Contracorriente		
			40,000 t/a	80,000 t/a	120,000 t/a	40,000 t/a	80,000 t/a	120,000 t/a	40,000 t/a	80,000 t/a	120,000 t/a
Recuperación y purificación de Metanol	TB -100	Temperatura(℃)	63.64	63.64	63.64	63.64	63.64	63.64	63.64	63.64	63.64
		Presión (kPa)	100	100	100	100	100	100	100	100	100
		Dimensiones(D X H) m	1 X 9	1.1 X 9	1.4 X 9	1 X 9	1.1 X 9	1.4 X 9	1 X 9	1.1 X 9	1.4 X 9
		Carga Condensador (MJ/h)	3.7	6.8	9.2	3.7	6.8	9.2	3.7	6.8	9.2
		Carga Rehervidor (MJ/h)	3.9	5.1	8.7	3.9	5.1	8.7	3.9	5.1	8.7
		Relación de Reflujo (mole)	0,0363	0,043	0,0463	0,0363	0,043	0,0463	0,0363	0,043	0,0463
	TG-100	Temperatura(℃)	63.64	63.64	63.64	63.64	63.64	63.64	63.64	63.64	63.64
		Presión (kPa)	100	100	100	100	100	100	100	100	100
		Dimensiones(D X H) m	1.3 x 5	1.5 x 5	1.6 x 5	1.3 x 5	1.5 x 5	1.6 x 5	1.3 x 5	1.5 x 5	1.6 x 5
		Carga Condensador (MJ/h)	1.16	3.5	6.7	1.16	3.5	6.7	1.16	3.5	6.7
		Carga Rehervidor (MJ/h)	1.8	3.7	5.7	1.8	3.7	5.7	1.8	3.7	5.7
		Relación de Reflujo (mole)	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06
	TW-100	Temperatura(℃)	63.64	63.64	63.64	63.64	63.64	63.64	63.64	63.64	63.64
		Presión (kPa)	100	100	100	100	100	100	100	100	100
		Dimensiones(D X H) m	1.0 x 7	1.2 x 7	1.4 x 7	1.0 x 7	1.2 x 7	1.4 x 7	1.0 x 7	1.2 x 7	1.4 x 7
		Carga Condensador (MJ/h)	3.2	9.1	11.3	3.2	9.1	11.3	3.2	9.1	11.3
		Carga Rehervidor (MJ/h)	3.1	6.9	9.9	3.1	6.9	9.9	3.1	6.9	9.9
		Relación de Reflujo (mole)	1.94	1.94	1.94	1.94	1.94	1.94	1.94	1.94	1.94
Lavado y purificación de biodiésel	W-100	Temperatura(℃)	60	60	60	60	60	60	60	60	60
		Presión (kPa)	101,3	101,3	101,3	101,3	101,3	101,3	101,3	101,3	101,3
		Dimensiones(D X H) m	0.5 x 3.2	0.7 x 3.5	0.7 x 5	0.5 x 2.0	0.5 x 2.7	0,6 x 3	0,2 x 2	0.5 x 2.7	0.6 x 3
	TW-101	Temperatura(℃)	63.64	63.64	63.64	63.64	63.64	63.64	63.64	63.64	63.64
		Presión (kPa)	100	100	100	100	100	100	100	100	100
		Dimensiones(D X H) m	1.0 x 7	1.2 x 7	1.4 x 7	1.0 x 7	1.2 x 7	1.4 x 7	1.0 x 7	1.2 x 7	1.4 x 7
		Carga Condensador (MJ/h)	3.2	9.1	11.3	3.2	9.1	11.3	3.2	9.1	11.3
		Carga Rehervidor (MJ/h)	3.1	6.9	9.9	3.1	6.9	9.9	3.1	6.9	9.9
		Relación de Reflujo (mole)	1.94	1.94	1.94	1.94	1.94	1.94	1.94	1.94	1.94

5.2 Análisis energético del proceso

La
Tabla 5.4 presenta las cargas energéticas para los tres procesos simulados en este trabajo. La mayor carga energética está asociada a las columnas de destilación, principalmente la columna de purificación de biodiésel TW-101. Esto se presenta debido al contenido de agua que es agregada en la etapa de lavado. Al tener el agua un mayor calor latente de vaporización se requiere mayor energía que en las columnas de vaporización de metanol. Las etapas que presentan el mayor consumo energético en el proceso son las de recuperación y purificación de metanol y lavado y purificación de biodiésel, que representan el 46.00%, 66.00% y 70.00% de la energía consumida, en el proceso convencional, co-corriente y contracorriente, respectivamente. Las etapas de esterificación y transesterificación consumen el 32.00%, el 25.00% y el 20.00% de la energía en los procesos antes mencionados respectivamente.

Al comparar la etapa de transesterificación para los diferentes procesos se presenta lo siguiente. Al utilizar el reactor LLFR operado en contracorriente, la energía requerida es 2.5 veces menos que la energía requerida en el proceso convencional al usar reactores CSTR. AL operar el reactor LLFR en co-corriente, este consume 1,5 veces menos energía que los reactores implementados en el proceso convencional. Por otro lado, al comparar el consumo energético de la etapa de transesterificación para el procesos co-corriente y contracorriente. El reactor LLFR operando en contracorriente consume 1.6 veces menos energía que los reactores LLFR operados en co-corriente. La reducción en el consumo energético en el proceso de contracorriente, se presenta principalmente porque solo hay una etapa de reacción.

Al comparar el consumo energético de los equipos en cada proceso se tiene lo siguiente, el proceso de contracorriente reduce un aproximadamente un 20% el consumo energético frente al proceso convencional y un 10% frente al proceso co-corriente. Este último reduce aproximadamente un 15% al compararlo con el proceso de convencional.

Tabla 5.4. Potencia (kJ/h) de los equipos implementados en la simulación. Parte I

Equipos		Proceso Convencional			Proceso Co-corriente			Proceso Contracorriente		
		40,000 t/a	80,000 t/a	120,000 t/a	40,000 t/a	80,000 t/a	120,000 t/a	40,000 t/a	80,000 t/a	120,000 t/a
Reactores	RE-100	3762.86	7525.73	11288.6	3762.86	7525.73	11288.6	3762.86	7525.73	11288.6
	RT-100	1690286.63	3380573.27	5070859.9	1364737.43	2192977.88	3206811.8	733584.39	1358990.45	1774293.88
	RT-101	956195.14	1126745.07	2330060.12	118595.68	226534.61	1082876.21	0	0	0
	RN-100	1195243.94	1408431.34	2912575.16	148244.60	283168.26	1353595.26	148244.60	283168.26	2556149.69
	RN-101	626307.82	738018.02	1526189.38	77680.17	148380.17	709283.917	77680.172	148380.17	1339422.44
Intercambiadores	H-100	267480	534960	802440	267480	534960	802440	267480	534960	802440
	H-101	240732	481464	722196	240732	481464	722196	240732	481464	722196
	H-102	243406.8	486813.6	730220.4	243406.8	486813.6	730220.4	243406.8	486813.6	730220.4
	H-103	200610	401220	601830	200610	401220	601830	200610	401220	601830
	H-104	361098	722196	1083294	361098	722196	1083294	361098	722196	1083294
	H-105	240732	481464	722196	240732	481464	722196	240732	481464	722196
Mezcladores	MX-100	297.6	595.2	892.8	297.6	595.2	892.8	297.6	595.2	892.8
	MX-101	282.72	565.44	848.16	282.72	565.44	848.16	282.72	565.44	848.16
	MX-102	294.62	589.24	883.87	294.624	589.248	883.872	294.624	589.24	883.87
	MX-103	276.76	553.53	830.30	276.768	553.536	830.304	276.768	553.53	830.30
	MX-104	342.24	684.48	1026.72	342.24	684.48	1026.72	342.24	684.48	1026.72
	MX-105	327.36	654.72	982.08	327.36	654.72	982.08	327.36	654.72	982.08
	MX-106	270.816	541.63	812.44	270.816	541.632	812.448	270.816	541.632	812.448

Tabla 5.5. Potencia (kJ/h) de los equipos implementados en la simulación. Parte II

Equipos			Proceso Convencional			Proceso Co-corriente			Proceso Contracorriente		
			40,000 t/a	80.000 t/a	120.000 t/a	40.000 t/a	80.000 t/a	120.000 t/a	40.000 t/a	80.000 t/a	120.000 t/a
Decantadores	D-100		42866.1	85732.2	128598.3	34292.88	68585.76	102878.64			
	D-102		34292.88	68585.76	102878.64	27434.30	54868.60	82302.91			
Centrifuga	C-100		51439.32	102878.64	154317.96	51439.32	102878.64	154317.96	51439.32	102878.64	154317.96
Bombas	P-100		254.92	509.84	764.76	254.92	509.84	764.76	254.92	509.84	764.76
	P-101		216.68	433.36	650.04	216.68	433.36	650.04	216.68	433.36	650.04
	P-102		242.17	484.34	726.52	242.17	484.34	726.52	242.17	484.34	726.52
	P-103		280.41	560.82	841.23	280.41	560.82	841.23	280.41	560.82	841.23
Divisores	SP-100		101.96	203.93	305.90	101.96	203.93	305.90	101.96	203.93	305.90
	SP-101		94.83	189.66	284.49	94.83	189.66	284.49	94.83	189.66	284.49
Torres	TB-100	Condensador	789522.6	1579045.2	2368567.8	789522.6	1579045.2	2368567.8	789522.6	1579045.2	2368567.8
		Rehervidor	436960.53	873921.06	1310881.6	436960.53	873921.06	1310881.6	436960.53	873921.067	1310881.6
	TG-100	Condensador	592141.95	1184283.9	1776425.85	592141.95	1184283.9	1776425.85	592141.95	1184283.9	1776425.85
		Rehervidor	332090.00	664180.01	996270.01	332090.00	664180.011	996270.01	332090.00	664180.01	996270.01
	TW-100	Condensador	860579.63	1721159.27	2581738.9	860579.63	1721159.27	2581738.9	860579.63	1721159.27	2581738.9
		Rehervidor	480656.58	961313.17	1441969.76	480656.58	961313.17	1441969.76	480656.58	961313.17	1441969.76
	TW-101	Condensador	868474.86	1736949.72	2605424.58	868474.86	1736949.72	2605424.58	868474.86	1736949.72	2605424.58
		Rehervidor	485026.19	970052.38	1455078.58	485026.19	970052.384	1455078.58	485026.19	970052.38	1455078.58
Extractor/Reactor	W-100		143549.56	287099.12	430648.69	1091789.94	1754382.3	2565449.44	586867.51	1087192.36	1419435.1
TOTAL			11186739.1	20091178	31995800	9360771.56	17724890.6	28597187.9	8044373.16	15873724.2	26583290.5

5.3 Indicadores de eficiencia

Los indicadores objeto de esta sección corresponde a aquellas variables que permiten medir la eficiencia de los procesos. A partir de su análisis pueden plantearse mejoras e identificar posibles fallos. A continuación se evaluarán ciertos indicadores que permiten comparar la eficiencia de los tres procesos.

En la Figura 5.8 se muestra la productividad (kg de biodiésel producido por kg de aceite alimentado para cada proceso simulado y para cada capacidad de producción. El proceso de contracorriente presenta la productividad más alta, aproximadamente 2.70% más que el proceso convencional. Al comparar la productividad del proceso de contracorriente frente al proceso de co-corriente, este es 1.4% más productivo. El proceso de co-corriente es 1,3% más productivo que el proceso convencional. Con estos resultados se concluye que no hay diferencias entre los procesos y las capacidades de producción.

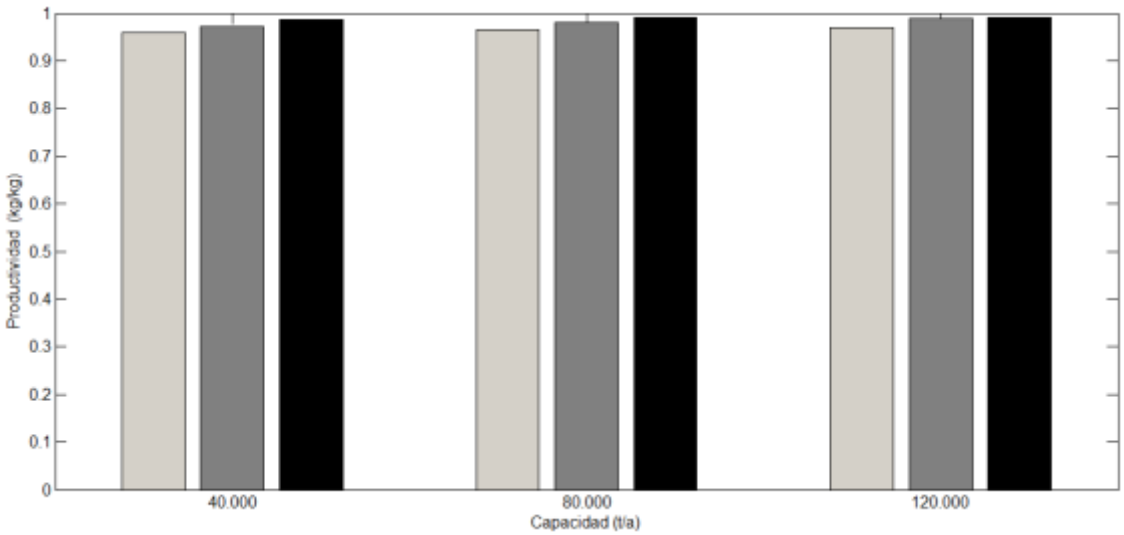


Figura 5.8. Productividad (kg de biodiésel/kg de aceite alimentado) como una función de la capacidad y la tecnología implementada (▭) Proceso Convencional, (▬) Proceso de Co-corriente y (▬) Proceso de Contracorriente.

En la Tabla 5.2 se presenta el volumen de los reactores. La relación entre la producción de biodiésel y el volumen de los equipos se presenta en la Figura 5.9. El proceso convencional presenta la menor productividad, siendo aproximadamente la mitad que la del proceso de contracorriente. La productividad en el proceso de co-corriente es cerca de 1.7 veces menor que la del proceso de contracorriente. La razón por la cual el proceso de contracorriente presenta la mayor productividad, es porque solo requiere una etapa de reacción.

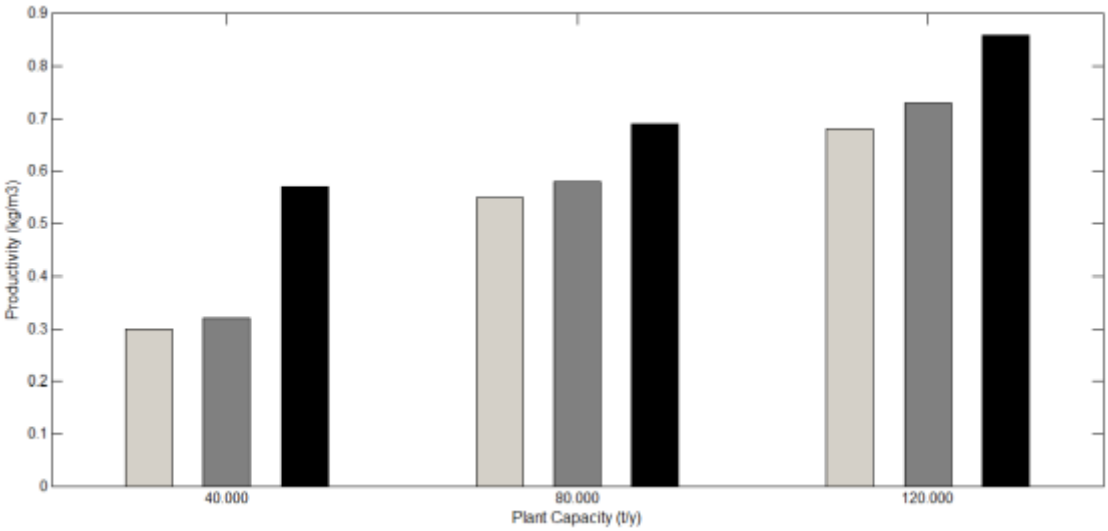


Figura 5.9. Productividad volumétrica (kg de biodiésel producido/m^3 de volumen de equipos por unidad de tiempo) como función de la capacidad de producción y la tecnología implementada (▭) Proceso convencional, (▭) Proceso de Co-corriente y (▬) Proceso de Contracorriente.

Para el proceso de producción de biodiésel es necesario el uso de servicios industriales. Los servicios industriales que se emplearon durante el proceso fueron vapor, agua de enfriamiento y electricidad. En la Figura 5.10 se presenta el consumo de vapor como función de la capacidad del proceso. La cantidad de vapor consumida por kilogramo de biodiésel producido, decrece a medida que la capacidad del proceso aumenta. El proceso en contracorriente presenta el consumo más bajo de vapor, siendo aproximadamente 1.25 veces menos que el vapor requerido en el proceso convencional. El proceso co-corriente consume 1.1 veces menos vapor que el proceso convencional.

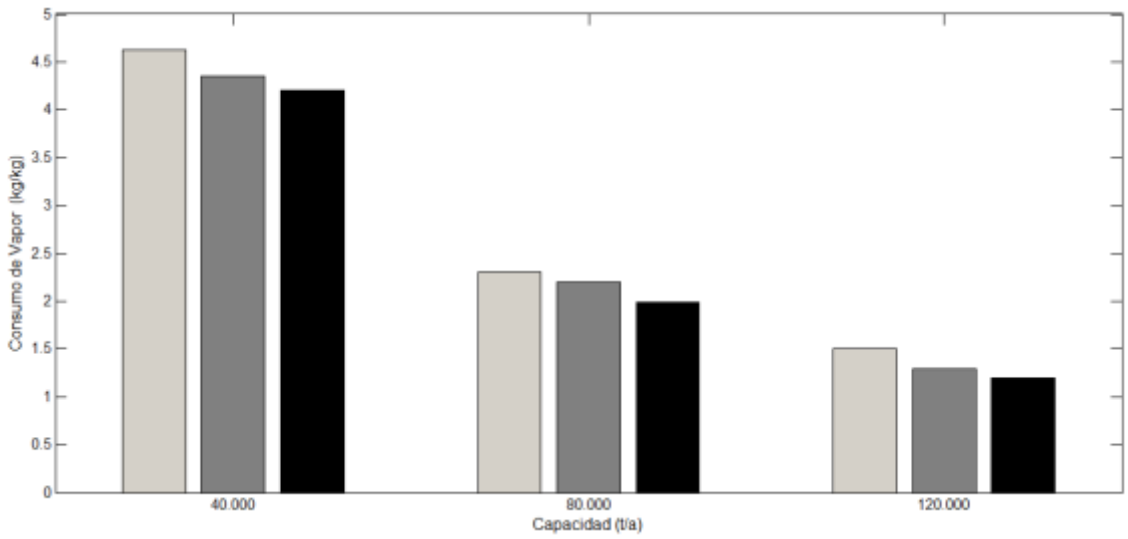


Figura 5.10. Consumo de vapor (Kg de vapor consumido/kg de biodiésel producido) como función de la capacidad del proceso y la tecnología implementada (▭) Proceso convencional, (▬) Proceso de Co-corriente y (▬) Proceso de Contracorriente.

En la Figura 5.11 el proceso de contracorriente tiene el menor consumo de agua, siendo aproximadamente 1.3 veces menos que en el proceso convencional. El proceso de co-corriente disminuye el consumo de agua respecto al proceso convencional 1.1 veces. A medida que aumenta la capacidad de la planta disminuye el consumo de agua de enfriamiento.

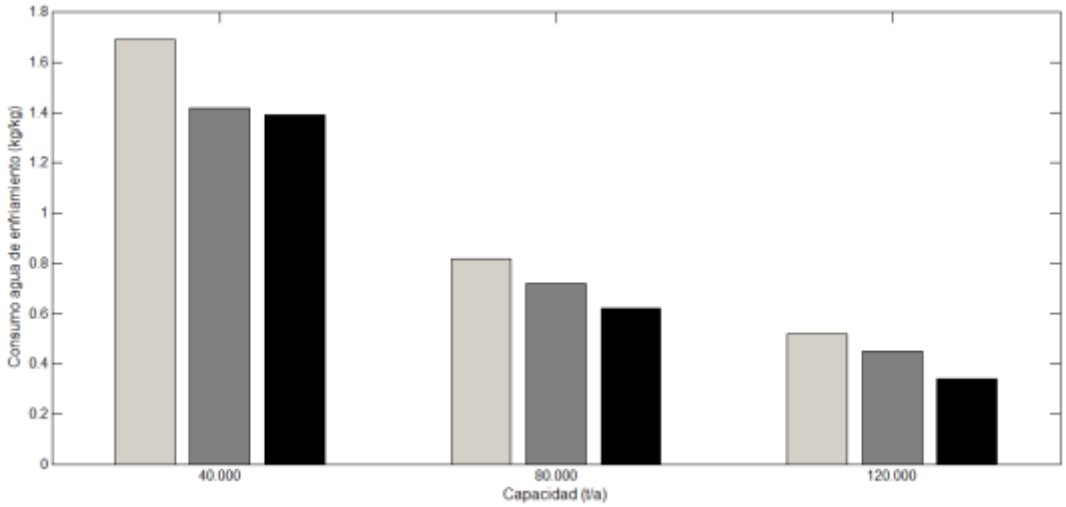


Figura 5.11. Consumo de agua de enfriamiento (Kg de agua consumido/kg de biodiésel producido) como función de la capacidad del proceso y la tecnología implementada (▭) Proceso convencional, (▬) Proceso de Co-corriente y (▬) Proceso de Contracorriente.

En la Figura 5.12 el proceso de contracorriente reduce el consumo de energía en 11.23% frente al proceso convencional. El proceso de co-corriente reduce el consumo de energía en 6.0% respecto al proceso convencional. Adicionalmente, el proceso de contracorriente reduce el consumo energético en 2.0% respecto al proceso de co-corriente. A medida que aumenta la capacidad de la planta disminuye el consumo de energía, pero la disminución no es significativa, y es aproximadamente de 4.0%.

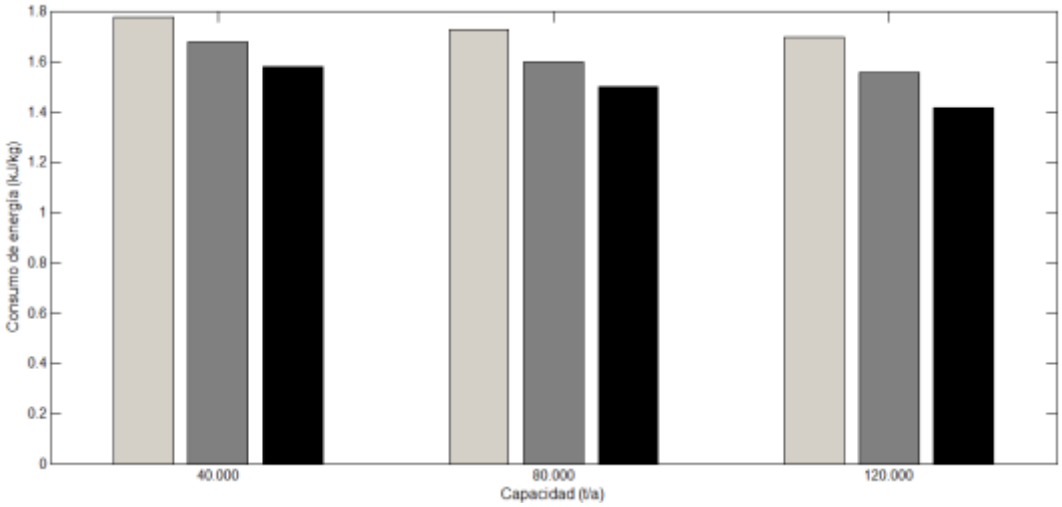


Figura 5.12. Consumo de energía (kJ de energía consumidos/ t de biodiésel producido) como función de la capacidad del proceso y la tecnología implementada (▭) Proceso convencional, (▬) Proceso de Co-corriente y (▬) Proceso de Contracorriente.

6. Evaluación económica

Una vez es finalizada la etapa del diseño conceptual, se procede a realizar la evaluación económica de los procesos. Por medio de la evaluación económica se estiman los beneficios y viabilidad que tendrá el proyecto. Para el caso de este proyecto, la evaluación económica permite decidir entre las alternativas de diseño anteriormente propuestas. Adicionalmente, como se implementan nuevas tecnologías a escala industrial, es necesario realizar un estudio de viabilidad económica de estas. En ese sentido, a continuación se presenta la evaluación preliminar del proyecto de producción de biodiésel implementando reactores de película líquida descendente.

En el presente capítulo se muestran los distintos componentes que conforman la evaluación económica de cada uno de los procesos. Entre ellos se encuentran los costos de capital de la planta y los costos de operación, entre otros [59]. Para llevar a cabo este proceso se utilizó el programa Aspen In-Plant Cost Estimator, que genera especificaciones de diseño detallado. Adicionalmente, permite estimar los costos de equipos y costos de operación [21], [42], [92].Finalmente, se presentan los del indicadores de rentabilidad tasa interna de retorno (TIR).

6.1 Fundamentos evaluación económica

Las decisiones que se toman respecto a la viabilidad de un proceso se basan en los beneficios y la sostenibilidad de la tecnología escogida o implementada. Los aspectos que determinan si un proyecto es viable económicamente son: mercados, inversión y costos. A partir de estos se determina que tan factible y rentable es un proyecto.

Con base en lo anterior a continuación se presentan los distintos componentes involucrados en la evaluación económica para los tres procesos simulados. La precisión de la estimación económica depende del nivel de detalle de la misma. Por esta razón como paso previo a la evaluación económica es necesario realizar el dimensionamiento de los equipos [93],[94].

En el capítulo 5 Tabla 5.2 se presentó el resultado del dimensionamiento de los equipos principales. También se determinó el material de construcción de los mismos, cuyo resultado se muestra en el Anexo D. En la mayoría de ellos se utilizó acero al carbón, ya que las condiciones de operación lo permiten [95]. Para los equipos que están en contacto con ácido sulfúrico se usará acero inoxidable 316 [95]. A continuación se presenta el tipo de estimación a realizar.

6.2 Estimación de costos de capital

La estimación de los costos de capital depende del avance del proyecto y va estrechamente relacionada con el detalle del diseño del proceso de producción. El tipo de estimación que se obtienen depende del propósito. En la Tabla 6.1 se describen los tipos de estimación de costo, el propósito de cada uno de ellos y el tipo de diseño o fase del mismo.

De acuerdo con la clasificación de los tipos de estimación de capital que se encuentra en la Tabla 6.1, la estimación económica realizada en el presente trabajo puede ser considerada como una estimación preliminar. La razón es que se basa en la información del dimensionamiento de los equipos principales y a partir de estos se determinarán los costos. Adicionalmente se establece un escenario económico donde se estima la fluctuación de precios de las materias primas y productos, así como para los costos en personal, entre otros.

Tabla 6.1. Tipos de estimación de costos de un proyecto [64], [96].

Estimación	Propósito	Fase de diseño
Orden de magnitud o estimación preliminar	Tener una estimación base que permita establecer si el proyecto puede ser viable y continuar con el diseño detallado del mismo.	Estudios iniciales de factibilidad
Estimación preliminar	Se realiza cuanto se está verificando la prefactibilidad de un proyecto y se debe seleccionar entre un tipo de tecnologías existentes. Este tiene un rango de error del 20%.	Ingeniería conceptual del proceso.
Estimación Básica	Se lleva a cabo para el estudio de factibilidad y es fundamental para la elaboración de presupuestos para el desarrollo de la ingeniería y localización de la planta.	Ingeniería conceptual y localización de la planta.
Estimación Detallada	Esta estimación se realiza cuando se va a llevar a cabo la construcción y puesta en marcha de la planta. Esta tiene una inexactitud del 5 al 10%	Ingeniería del detalle.
Estimación definitiva	Una vez se han realizado las etapas anteriores de diseño. Y se va a dar paso a la realización del proyecto.	Construcción y puesta en marcha de la planta.

A continuación hace una breve descripción de los costos involucrados en la evaluación económica.

6.2.1 Costos de capital

Los costos de capital se dividen en dos costos directos e indirectos. Los costos directos incluyen los equipos, materiales requeridos para la instalación de los equipos, instrumentación, redes y tuberías. Además incluyen el costo de las obras civiles y

estructuras. Los costos indirectos incluyen licencias, transporte, costos de contingencias y el costo de mano de obra e ingeniería [64],[93],[97].

6.2.2 Costos de operación

Los costos de operación incluyen el costo de materias primas, de tratamiento de residuos, de las corrientes de servicios industriales requeridas para el proceso, mano de obra operativa y de supervisión. También incluyen el personal de oficina, suministros de operación, patentes y regalías, entre otros [64], [97]. En los costos de operación también se incluyen los impuestos locales, seguros, costos de depreciación de equipos e infraestructura [93].

6.2.3 Ingreso y Ganancias

Los ingresos generados por las ventas de productos son los que permiten sustentar la producción de la planta. En este ítem se incluyen los ingresos por productos, en este caso el biodiésel, y por subproductos, como la glicerina cruda. Para los productos se debe fijar su precio de venta, el cual debe incluir el costo de las materias primas, los cuales generalmente representan un 80% del precio de venta del producto [98], [96]. Con base en los costos y las ganancias se calcula la utilidad del proceso que indica si los ingresos son superiores a los costos es decir el proyecto está por encima del equilibrio económico y es rentable [99].

6.2.4 Tasa Interna de Retorno

La tasa interna de retorno permite medir la rentabilidad de un proyecto a lo largo de su vida útil. Para la evaluación económica fue necesario fijar la tasa interna de retorno del proyecto (TIR), que tienen un porcentaje del 20% [99]. Estas se fijan teniendo en cuanta las variables

que afectan al proyecto, como los son: el precio de venta del glicerol crudo y el precio de venta del biodiésel.

6.3 Desarrollo de la evaluación económica del proyecto

Para llevar a cabo la evaluación económica se definieron una serie de criterios Los procesos de producción de biodiésel que se van a evaluar en el presente trabajo, están compuestos por equipos que en su mayoría son comerciales y han sido probados. Sin embargo, para el proceso de co-corriente y contracorriente se incluye el reactor LLFR. Este reactor se encuentra en etapa de desarrollo, y por lo tanto estos dos procesos tienen un nivel de complejidad típica.

La planta de producción se ubicará en territorio colombiano. Como es una estimación preliminar no se hace necesario, establecer una localización exacta. Adicionalmente es necesario fijar algunos datos, como lo son el costo fijo de capital, el cual se estableció como un 15%, ya que aunque el proceso no ha sido probado a nivel comercial, se espera que este no tenga contratiempos [100], [96]. Los trabajos empezarán en 1 de diciembre de 2016 y los equipos deben cumplir con los estándares establecidos en el código ASME (American Society of Mechanical Engineers) de calderas y recipientes a presión, con un grado de instrumentación estándar [94].

Para la construcción se establecieron dos turnos diarios para un total de 48 horas semanales. Para llevar a cabo los cálculos de obras civiles, instrumentación, instalaciones eléctricas, entre otras, se usaron procedimientos estándar. Para el análisis de la inversión del proyecto se empleó una vida útil de 20 años, aunque la vida útil de los equipos (depreciación) es de 10 años. Adicionalmente, se definieron los parámetros de escalamiento para el proyecto que se presentan en la Tabla 6.2.

Tabla 6.2. Parámetros de escalamiento para el proyecto, para 20 años de vida útil

Parámetros de escalamiento (porcentaje por periodo)	
Costos de capital	5%
Materias primas	3.5%
Operación y mantenimiento	3.0%
Productos	5.0%
Servicios	3.0%

6.3.1 Costos de materias primas, productos y servicios

Las materias primas utilizadas en el proceso son aceite de palma RBD, metanol, ácido sulfúrico, hidróxido de sodio, agua. Los productos son glicerol y biodiésel. Los servicios industriales son vapor de media, agua de enfriamiento y energía eléctrica, como se había mencionado anteriormente. Los precios de estas materias primas oscilan en función del tiempo. A continuación se describe cómo se estableció su precio.

El precio del aceite de palma no ha sido constante en los últimos años. Los precios reportados por FEDEPALMA (Federación Nacional de Cultivadores de Palma de Aceite) [101] y los reportados por USDA (United State Department of Agriculture Foreign Agricultural Service) [102] muestran una variación en los últimos seis meses. A partir de esta variación se realizó un promedio del precio del aceite de palma durante el último año (2015). De igual manera los precios para las demás materias primas fueron estimados por medio de un promedio de su precio en el último año. En la Tabla 6.3 se presentan los precios empleados durante la evaluación.

Los productos, al igual que los precios de las materias primas, tienen una variación en función del tiempo. Por esta razón se realizó un promedio de los precios en el último año.

Tabla 6.3. Precios de las materias primas y utilidades

Materia Prima	**Precio**		**Referencia**
Aceite de Palma	(USD $/kg)	0.58	[101]
Metanol	(USD $/kg)	0,316	[103]
Ácido Sulfúrico	(USD $/kg)	0,25	[104]
Hidróxido de Sodio	(USD $/kg)	0,45	[104]
Agua	(USD $/kg)	1,5	[105]
Servicios Industriales	**Precio**		**Referencia**
Vapor de baja presión	(USD $/kg)	14.63	[64]
Agua	(USD $/kg)	0.69	[64]
Electricidad	(USD $/kWh)	0.589	[106]
Productos	**Precios**		**Referencia**
Biodiésel	(USD $/kg)	1.12	[8]
Glicerol	(USD $/kg)	0,13	[104]

6.3.2 Evaluación económica de los procesos

La Tabla 6.4,Tabla 6.5 y Tabla 6.6 presentan los costos de capital para el proceso convencional, en co-corriente y contracorriente respectivamente, para las tres capacidades de producción evaluadas.

Tabla 6.4. Costos equipos involucrados en el proceso convencional para las tres capacidades. Parte I

Equipos		Proceso Convencional					
		40,000 t/a		80,000 t/a		120,00 t/a	
		Costo Directo USD $	Precio del equipo USD $	Costo Directo USD $	Precio del equipo USD $	Costo Directo USD $	Precio del equipo USD $
Reactores	RE-100	254,560	159,100	280,016	175,010	308,018	192,511
	RT-100	324,520	170,800	324,522	187,880	389,427	204,961
	RT-101	304,000	160,000	304,002	176,000	364,803	192,001
	RN-100	320,682	168,780	320,684	185,658	384,821	202,537
	RN-101	216,600	114,000	216,602	125,400	259,923	136,801
Intercambiadores	H-100	55,420	32,600	66,504	39,120	79,805	46,944
	H-101	92,140	54,200	110,568	65,040	132,682	78,048
	H-102	36,550	21,500	43,860	25,800	52,632	30,960
	H-103	33,660	19,800	40,392	23,760	48,470	28,512
	H-104	72,420	42,600	86,904	51,120	104,285	61,344
	H-105	36,550	21,500	43,860	25,800	48,246	28,380

Tabla 6.4. Costos equipos involucrados en el proceso convencional para las tres capacidades. Parte II

Equipos		Proceso Convencional					
		40,000 t/a		80,000 t/a		120,00 t/a	
		Costo Directo USD $	Precio del equipo USD $	Costo Directo USD $	Precio del equipo USD $	Costo Directo USD $	Precio del equipo USD $
Mezcladores	MX-100	251,200	157,000	326,560	204,100	359,216	224,510
	MX-101	196,800	123,000	255,840	159,900	281,424	175,890
	MX-102	219,040	136,900	284,752	177,970	313,227	195,767
	MX-103	237,760	148,600	309,088	193,180	339,997	212,498
	MX-104	0	0	0	0	0	0
	MX-105	0	0	0	0	0	0
	MX-106	216,000	135,000	280,800	175,500	336,960	210,600
Decantadores	D-100	27,300	21,000	35,490	27,300	39,039	30,030
	D-102	25,285	19,450	32,871	25,285	36,158	27,814
Bombas	P-100	17,640	4,200	21,168	5,040	25,402	6,048
	P-101	15,120	3,600	19,656	4,680	23,587	5,616
	P-102	17,640	4,200	19,404	4,620	23,285	5,544
	P-103	20,160	4,800	28,224	6,720	33,869	8,064
Divisores	SP-100	24,800	12,400	29,760	14,880	32,736	16,368
	SP-101	35,780	17,890	50,092	25,046	60,110	30,055
Torres	TB-100	342,200	118,000	513,300	177,000	667,290	230,100
	TG-100	284,200	98,000	397,880	137,200	557,032	192,080
	TW-100	220,400	76,000	286,520	98,800	343,824	118,560
	TW-101	246,500	85,000	271,150	93,500	406,725	140,250
Centrifuga	C-100	42,770	32,900	55,601	42,770	61,161	47,047
Extractor	W-100	102,450	68,300	112,695	75,130	146,504	97,669
TOTAL		4,290,147	2,231,120	5,168,765	2,667,855	6,260,655	3,177,510

Tabla 6.5. Costos equipos involucrados en el proceso co-corriente para las tres capacidades. Parte I

Equipos		Proceso Co-corriente					
		40,000 t/a		80,000 t/a		120,000 t/a	
		Costo Directo USD $	Precio del equipo USD $	Costo Directo USD $	Precio del equipo USD $	Costo Directo USD $	Precio del equipo USD $
Reactores	RE-100	254,560	159,100	280,016	175,010	308,018	192,511
	RT-100	227,164	119,560	249,880	131,516	272,598	143,473
	RT-101	212,800	112,000	234,080	123,200	255,361	134,401
	RN-100	224,477	118,146	246,925	129,961	269,374	141,776
	RN-101	151,620	79,800	166,782	87,780	181,945	95,761
Intercambiadores	H-100	55,420	32,600	66,504	39,120	79,805	46,944
	H-101	92,140	54,200	110,568	65,040	132,682	78,048
	H-102	36,550	21,500	43,860	25,800	52,632	30,960
	H-103	33,660	19,800	40,392	23,760	48,470	28,512
	H-104	72,420	42,600	86,904	51,120	104,285	61,344
	H-105	36,550	21,500	43,860	25,800	48,246	28,380
Mezcladores	MX-100	251,200	157,000	326,560	204,100	359,216	224,510
	MX-101	196,800	123,000	255,840	159,900	281,424	175,890
	MX-102	219,040	136,900	284,752	177,970	313,227	195,767
	MX-103	237,760	148,600	309,088	193,180	339,997	212,498
	MX-104	0	0	0	0	0	0
	MX-105	0	0	0	0	0	0
	MX-106	216,000	135,000	280,800	175,500	336,960	210,600
Decantadores	D-100	27,300	21,000	35,490	27,300	39,039	30,030
	D-102	25,285	19,450	32,871	25,285	36,158	27,814
Bombas	P-100	17,640	4,200	21,168	5,040	25,402	6,048
	P-101	15,120	3,600	19,656	4,680	23,587	5,616
	P-102	17,640	4,200	19,404	4,620	23,285	5,544
	P-103	20,160	4,800	28,224	6,720	33,869	8,064
Divisores	SP-100	24,800	12,400	29,760	14,880	32,736	16,368
	SP-101	35,780	17,890	50,092	25,046	60,110	30,055

Tabla 6.5. Costos equipos involucrados en el proceso co-corriente para las tres capacidades. Parte II

Equipos		Proceso Co-corriente					
		40,000 t/a		80,000 t/a		120,00 t/a	
		Costo Directo USD $	Precio del equipo USD $	Costo Directo USD $	Precio del equipo USD $	Costo Directo USD $	Precio del equipo USD $
Torres	TB-100	342,200	118,000	513,300	177,000	667,290	230,100
	TG-100	284,200	98,000	397,880	137,200	557,032	192,080
	TW-100	220,400	76,000	286,520	98,800	343,824	118,560
	TW-101	246,500	85,000	271,150	93,500	406,725	140,250
Centrifuga	C-100	42770	32900	55601	42770	61161,1	47047
Extractor	W-100	90,839	47,810	99,923	52,591	129,900	68,368
TOTAL		3,928,795	2,231,120	5,168,765	2,667,855	6,260,655	3,177,510

Tabla 6.6. Costos equipos involucrados en el proceso contracorriente para las tres capacidades. Parte I

Equipos		Proceso Contracorriente					
		40,000 t/a		80,000 t/a		120,00 t/a	
		Costo Directo USD $	Precio del equipo USD $	Costo Directo USD $	Precio del equipo USD $	Costo Directo USD $	Precio del equipo USD $
Reactores	RE-100	254,560	159,100	280,016	175,010	308,018	192,511
	RT-100	220,674	116,144	242,741	127,758	264,810	139,373
	RN-100	157,134	82,702	172,848	90,972	188,562	99,243
	RN-101	106,134	55,860	116,747	61,446	127,362	67,032
Intercambiadores	H-100	55,420	32,600	66,504	39,120	79,805	46,944
	H-101	92,140	54,200	110,568	65,040	132,682	78,048
	H-102	36,550	21,500	43,860	25,800	52,632	30,960
	H-103	33,660	19,800	40,392	23,760	48,470	28,512
	H-104	72,420	42,600	86,904	51,120	104,285	61,344
	H-105	36,550	21,500	43,860	25,800	48,246	28,380

Tabla 6.6. Costos equipos involucrados en el proceso contracorriente para las tres capacidades. Parte II

Equipos		Proceso Contracorriente					
		40,000 t/a		80,000 t/a		120,00 t/a	
		Costo Directo USD $	Precio del equipo USD $	Costo Directo USD $	Precio del equipo USD $	Costo Directo USD $	Precio del equipo USD $
Mezcladores	MX-100	251,200	157,000	326,560	204,100	359,216	224,510
	MX-101	196,800	123,000	255,840	159,900	281,424	175,890
	MX-102	219,040	136,900	284,752	177,970	313,227	195,767
	MX-103	237,760	148,600	309,088	193,180	339,997	212,498
	MX-104	0	0	0	0	0	0
	MX-105	0	0	0	0	0	0
	MX-106	216,000	135,000	280,800	175,500	336,960	210,600
Bombas	P-100	17,640	4,200	21,168	5,040	25,402	6,048
	P-101	15,120	3,600	19,656	4,680	23,587	5,616
	P-102	17,640	4,200	19,404	4,620	23,285	5,544
	P-103	20,160	4,800	28,224	6,720	33,869	8,064
Divisores	SP-100	24,800	12,400	29,760	14,880	32,736	16,368
	SP-101	35,780	17,890	50,092	25,046	60,110	30,055
Torres	TB-100	342,200	118,000	513,300	177,000	667,290	230,100
	TG-100	284,200	98,000	397,880	137,200	557,032	192,080
	TW-100	220,400	76,000	286,520	98,800	343,824	118,560
	TW-101	246,500	85,000	271,150	93,500	406,725	140,250
Centrifuga	C-100	42770	32900	55601	42770	61161,1	47047
Extractor	W-100	63,587	33,467	69,946	36,814	90,930	47,858
TOTAL		3,516,839	1,796,963	4,424,181	2,243,547	5,311,646	2,639,203

A partir de las Tabla 6.4,Tabla 6.5 y Tabla 6.6 se puede concluir que el proceso de contracorriente reduce los costos de los equipos. Adicionalmente, en la Figura 6.1 se presentan los costos de capital para los tres procesos. El proceso convencional presenta el costo de capital más alto. A partir de los resultados es posible afirmar que el proceso de co-corriente reduce los costos de capital en un 30% respecto al proceso convencional,

mientras que el proceso en contracorriente los reduce en un 40%. Al comparar el proceso en contracorriente frente al proceso de co-corriente, el primero reduce los costos de capital en un 8%.

En la Tabla 6.7 se presenta el costo total para cada tecnología. Los valores obtenidos se encuentran en el orden de magnitud reportado en la literatura, donde para el año 2006 la inversión de una planta de producción de biodiésel con capacidad de 40,000 t/a era de USD $ 13 millones y para una de 60,000 t/a eran USD $ 16 millones [59].

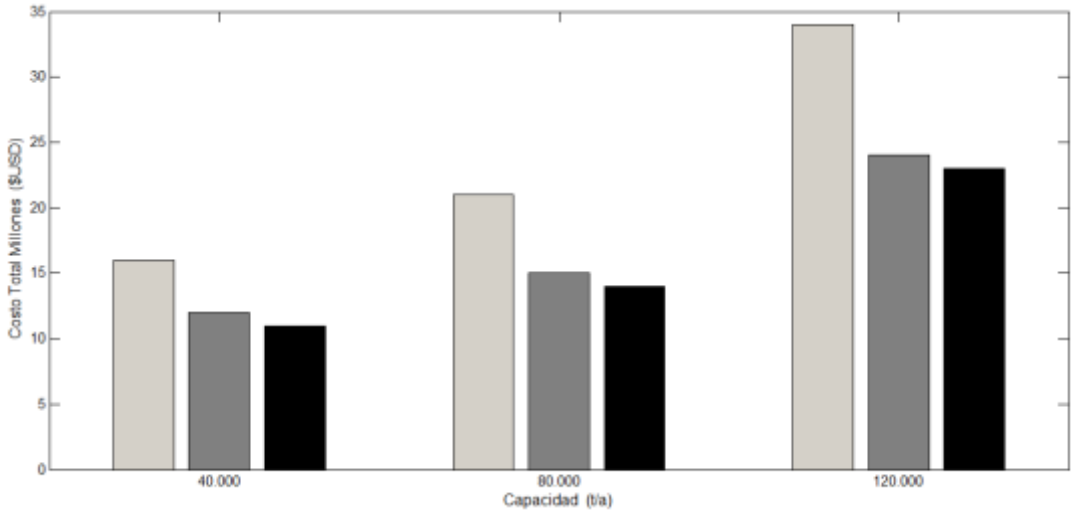


Figura 6.1.Costo Total como función de la capacidad y el tipo de tecnología utilizada (▭) Proceso Convencional, (▬) Proceso de Co-corriente y (▬) Proceso de Contracorriente.

Tabla 6.7. Comparación del costo total de acuerdo a la tecnología implementada

Proceso	Capacidad (t/a)	Costo Total (Millones USD$)
Convencional	40,000	16
	80,000	21
	120,000	34
Co-corriente	40,000	12
	80,000	15
	120,000	24
Contracorriente	40,000	11
	80,000	14
	120,000	23

Los costos de operación se presentan en la Figura 6.2. El proceso de contracorriente presentó costos operacionales más bajos que el proceso convencional y el proceso en co-corriente. Esta diferencia se observa para las capacidades de 40,000 t/a y 80,000 t/a. Para la capacidad de 120,000 t/a los tres procesos presentan costos operacionales similares. Cuando la capacidad de la planta es de 120,000 t/a, el costo de operación del proceso de contracorriente es 10% más económico que el proceso convencional. La diferencia entre los costos operacionales del proceso en contracorriente y co-corriente es de 5%. Al comparar el proceso en co-corriente frente al proceso convencional, la reducción es del 5%.

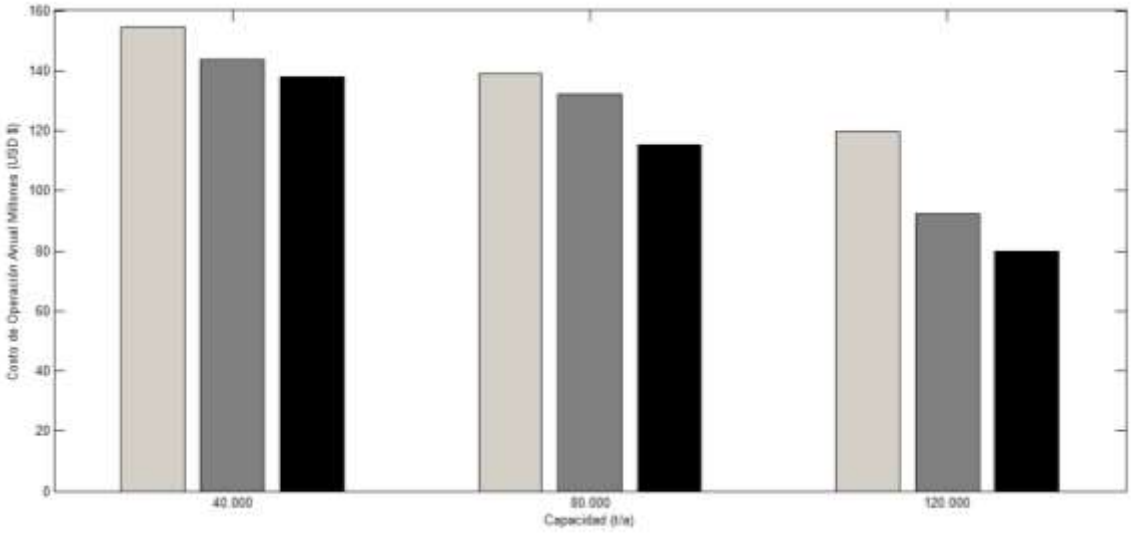


Figura 6.2. Costos de operación por año como función de la capacidad de la planta y la tecnología (▭) Proceso Convencional, (▬) Proceso de Co-corriente y (■) Proceso de Contracorriente.

En la Figura 6.3 se presentan los costos de los equipos divididos en dos etapas. La primera, se denomina etapa de reacción en la cual se incluye el proceso de esterificación y transesterificación. La segunda etapa, es la de separación, que consta de neutralización, purificación y recuperación de metanol, lavado y purificación de biodiésel. Para la sección de separación, los procesos en co-corriente y contracorriente son iguales. Estos reducen los costos en un 20% frente al proceso convencional.

Por otro lado en la etapa de reacción, el proceso en contracorriente presenta menor costos de equipos que el proceso convencional y el proceso en co-corriente. Esto se debe a que el volumen del reactor implementado es menor y solo se requiere una etapa de reacción. El proceso en contracorriente reduce en un 40% los costos de los equipos en la etapa de reacción frente al proceso convencional y 20% frente al proceso de co-corriente, mientras que el proceso en co-corriente reduce en un 30 % los costos de los equipos en la etapa de reacción frente al proceso convencional.

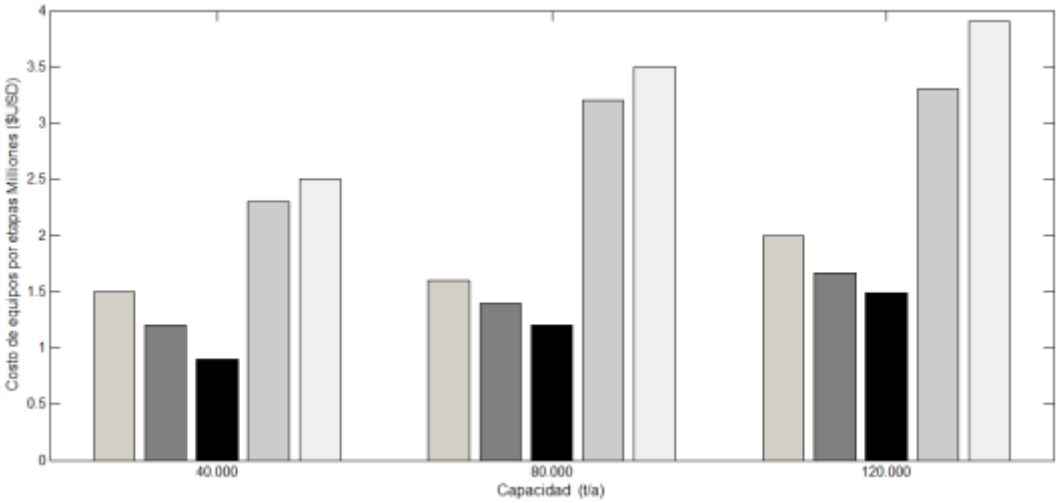


Figura 6.3. Costos de equipos en función de la capacidad y la tecnología (▭) etapa de reacción proceso convencional, (▬) etapa de reacción proceso de co-corriente, (▬) etapa de reacción proceso de contracorriente, (▭) etapa de separación proceso convencional y (▭) etapa de separación proceso co-corriente y contracorriente.

En la Figura 6.4 se presentan los costos de producción. El proceso en contracorriente presenta los menores costos de producción. De igual manera, a medida que aumenta la capacidad de la planta los costos de producción disminuyen. El proceso de contracorriente reduce los costos en un intervalo entre 8% y 9% respecto al proceso convencional, y en un intervalo entre 2,5% y 3,5% respecto al proceso en co-corriente. El proceso de co-corriente reduce los costos en un intervalo entre 4,5% y 7% frente al proceso convencional.

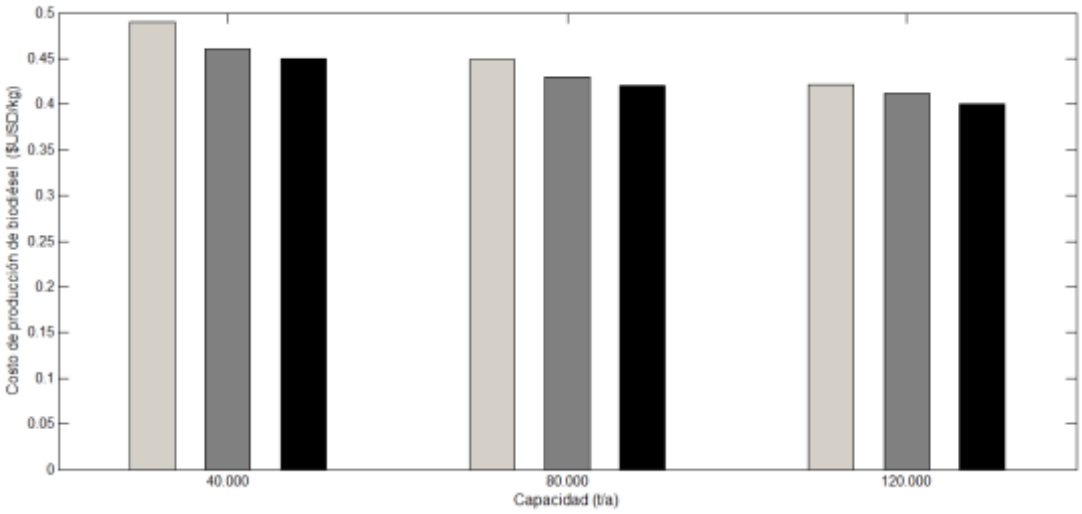


Figura 6.4. Costo de producción biodiésel ($ Costo de operación por kg de biodiésel producido) como función de la capacidad y el tipo de tecnología (▭) Proceso Convencional, (▬) Proceso de Co-corriente y (▬) Proceso de Contracorriente.

6.3.3 Indicadores de rentabilidad

La tasa interna de retorno fue calculada para cada proceso y capacidad. En la Figura 6.5 se presenta el análisis para los tres procesos y para una capacidad de planta de 120,000 t/a. Para el proceso en contracorriente el retorno de la inversión ocurren en el año once del proyecto. Para el proceso de co-corriente la inversión se retorna en el año doce y para el proceso convencional en el año dieciséis.

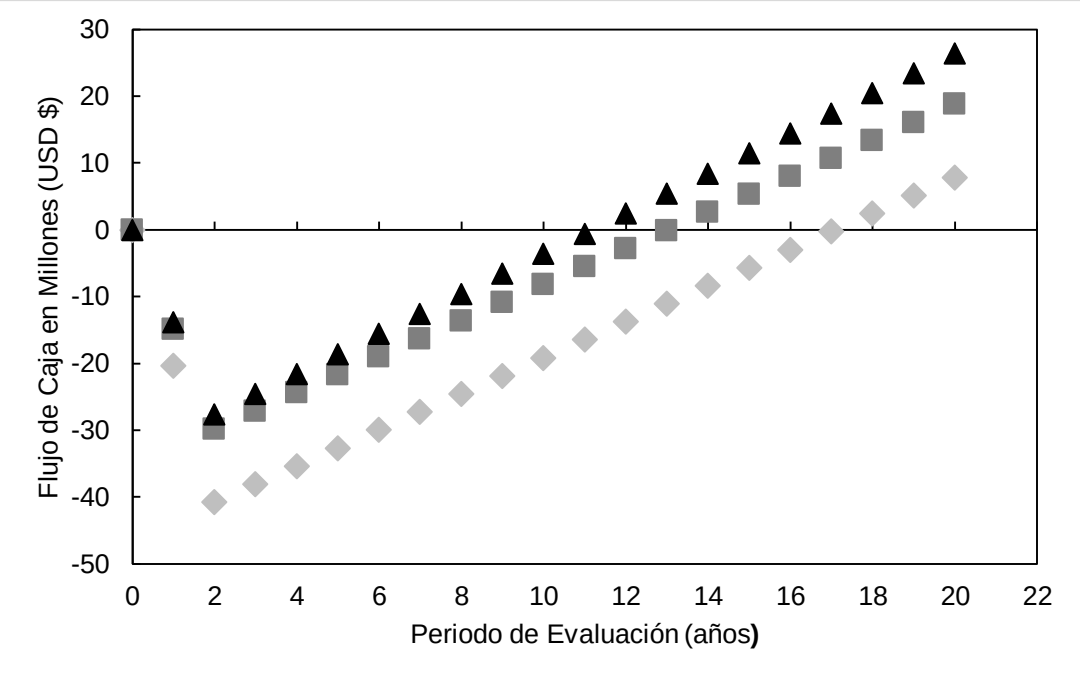


Figura 6.5. Flujo de caja del proyecto para veinte años de operación TIR 20% (◆) Proceso convencional, (■) Proceso co-corriente, (▲) Proceso contracorriente. Para una capacidad de 120,000 t/a.

En la Figura 6.6 se presenta el análisis para los tres procesos y para una capacidad de planta de 80,000 t/a. Para el proceso en contracorriente el retorno de la inversión ocurren en el año doce del proyecto. Para el proceso de co-corriente la inversión se retorna en el año trece y para el proceso convencional en el año quince.

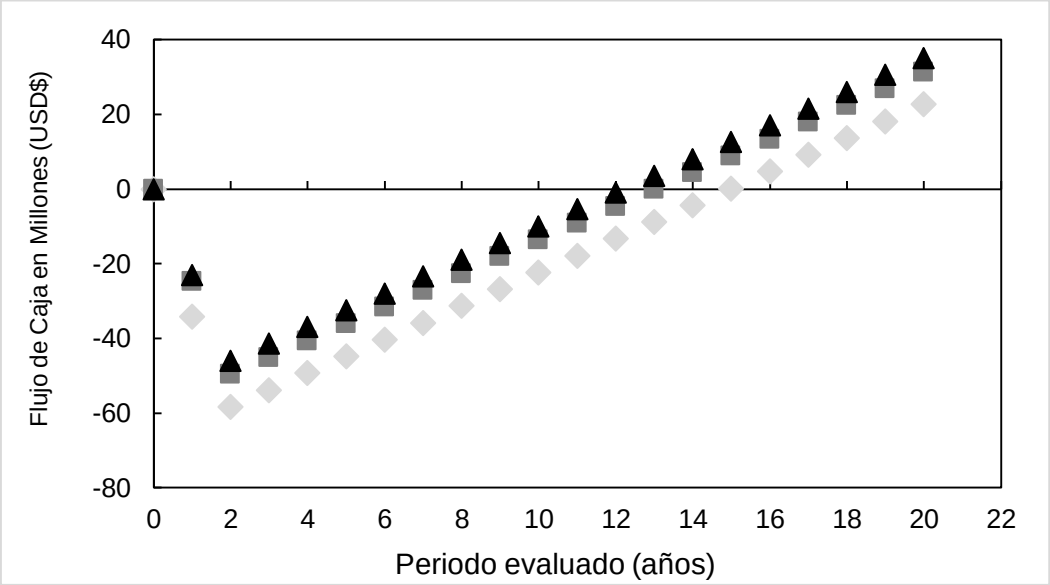


Figura 6.6. Flujo de caja del proyecto para veinte años de operación TIR 20% (◆) Proceso convencional, (■) Proceso co-corriente, (▲) Proceso contracorriente. Para una capacidad de 80,000 t/a.

En la se presenta el análisis para los tres procesos y para una capacidad de planta de 40,000 t/a. Para el proceso en contracorriente el retorno de la inversión ocurren en el año doce del proyecto. Para el proceso de co-corriente la inversión se retorna en el año catorce y para el proceso convencional en el año veinte.

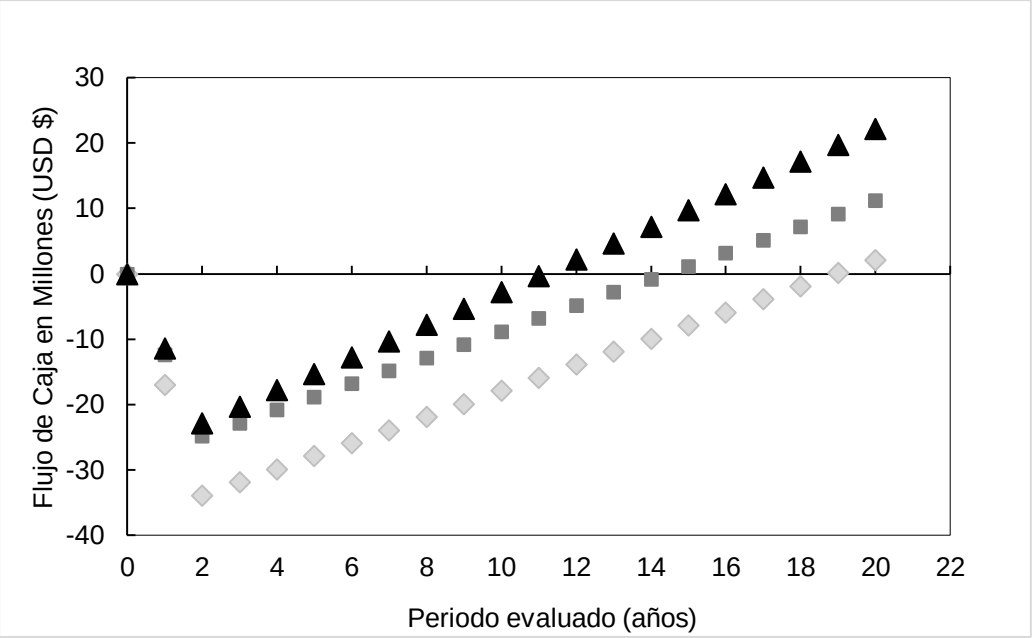


Figura 6.7. Flujo de caja del proyecto para veinte años de operación TIR 20% (◆) Proceso convencional, (■) Proceso cocorriente, (▲) Proceso contracorriente. Para una capacidad de 40,000 t/a.

7. Conclusiones

Se realizó la simulación del proceso de producción implementado reactores de película líquida descendente, operados en dos configuraciones de flujo: co-corriente y contracorriente, usando el reactor en las etapas de transesterificación, neutralización y lavado. El modelo cinético implementado para representar la transferencia de masa en los reactores, mostró buen ajuste con los datos experimentales obtenidos en el reactor en escala de banco. Adicionalmente, mediante el escalado se comprobó que el proceso en contracorriente reduce el volumen de reacción en la etapa de transesterificación.

A partir de los resultados obtenidos se puede afirmar que el reactor LLFR reduce el volumen de reacción en un intervalo comprendido entre 56 a 65% comparándolo con el proceso convencional, cuando opera en flujo de contracorriente. De igual manera al operar en flujo de co-corriente reduce el volumen de reacción en un intervalo entre 20 y 36%. Adicionalmente, se obtienen conversiones superiores a 99,6% y rendimientos por encima del 96%.

Implementar el reactor LLFR, operado en contracorriente en la etapa de transesterificación trae una serie de ventajas frente al proceso de co-corriente y convencional, puesto que reduce los volúmenes de reacción y la cantidad de equipos requeridos durante el proceso. Esto mismo se presenta en la etapa de neutralización y lavado, el proceso de contracorriente y co-corriente reducen el volumen de reacción frente al proceso convencional. Lo que implica menor costo en los equipos.

Adicionalmente, el proceso de contracorriente mejora la productividad ya que reduce la resistencia a la transferencia de masa en la etapa de transesterificación por lo tanto se obtiene una conversión mayor y en una sola etapa de reacción. El proceso de contracorriente mejora la productividad en 2.7% respecto al proceso convencional y en 1.2% respecto al proceso de co-corriente. El proceso de co-corriente mejora la productividad en un 2% respecto al proceso convencional. Con estos datos se concluye que la cantidad de biodiésel por masa de aceite es la misma en los tres procesos.

Respecto a la productividad volumétrica el proceso en contracorriente duplica la productividad volumétrica al ser compara con el proceso convencional. Al comparar la productividad volumétrica del proceso en contracorriente respecto al proceso en co-corriente, este tiene 1.7 veces menos productividad.

Aunque se presenta una reducción en los costos, Es necesario aclarar lo siguiente: se encontró que la reducción de costos es significativa en los costos de capital, mientras que la reducción en los costos de los equipos tiende a ser baja. Adicionalmente los costos de producción y operación son similares en los tres procesos. Teniendo en cuenta esto la utilidad bruta de los proyectos es similar.

Finalmente la tasa interna de retorno para el proceso en contracorriente se encuentra entre los años 11 y 15 del proyecto. Para el proceso de co-corriente se encuentra entre los años 12 y 15 del proyecto, mientras que para el proceso convencional se encuentra entre el año 13 y 19. Por lo tanto, se puede afirmar que tanto el proceso de contracorriente y co-corriente son viables para desarrollarse a escala industrial.

7.1 Recomendaciones

De acuerdo a la literatura y la evaluación económica, se infiere que precio de las materias primas influye de manera directa en los costos de operación. En la actualidad el aceite de

palma ha aumentado su precio por esta razón, la rentabilidad de los tres procesos se ve afectada. Se podría implementar el proceso utilizando materias primas más económicas y estoy aumentaría la rentabilidad de los procesos.

Adicionalmente la glicerina que se obtienen en los procesos, es glicerina cruda, lo cual no representa un factor relevante en la rentabilidad del proceso. Una alternativa seria evaluar la posibilidad de transformar esta glicerina cruda en glicerina grado UPS. Ya que esto incrementaría los ingresos.

A. Anexo: Escalado de los reactores LLFR.

A continuación se presenta las gráficas realizadas para encontrar la relación ente la longitud del reactor y la capacidad de la planta, para el reactor que opera en co-corriente se presenta la Figura A. 1 y para el reactor que opera en contracorriente se presenta en Figura A. 2. En cada grafica se presentan ecuaciones que representan la tendencia y su respectivo ajuste.

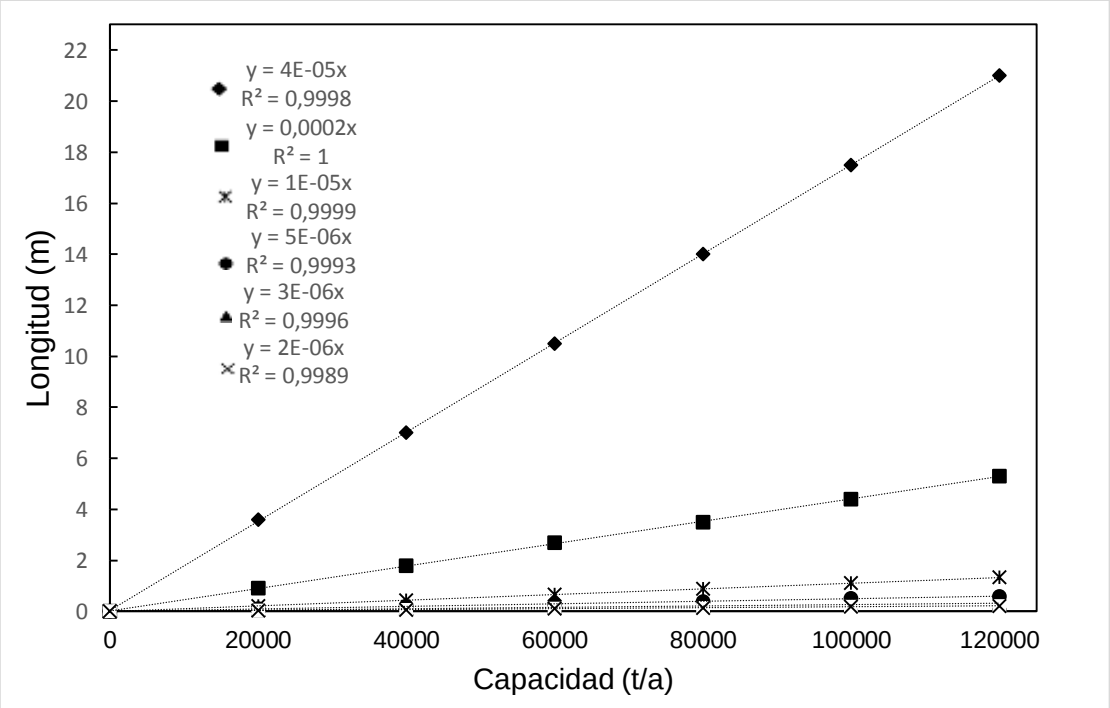


Figura A. 1. Longitud en función de la capacidad para el reactor operado en cocorriente a diferentes diámetros (◆) 0.5 m, (■) 1m, (✳) 2 m (●) 3m, (▲) 4 m y (✕) 5m.

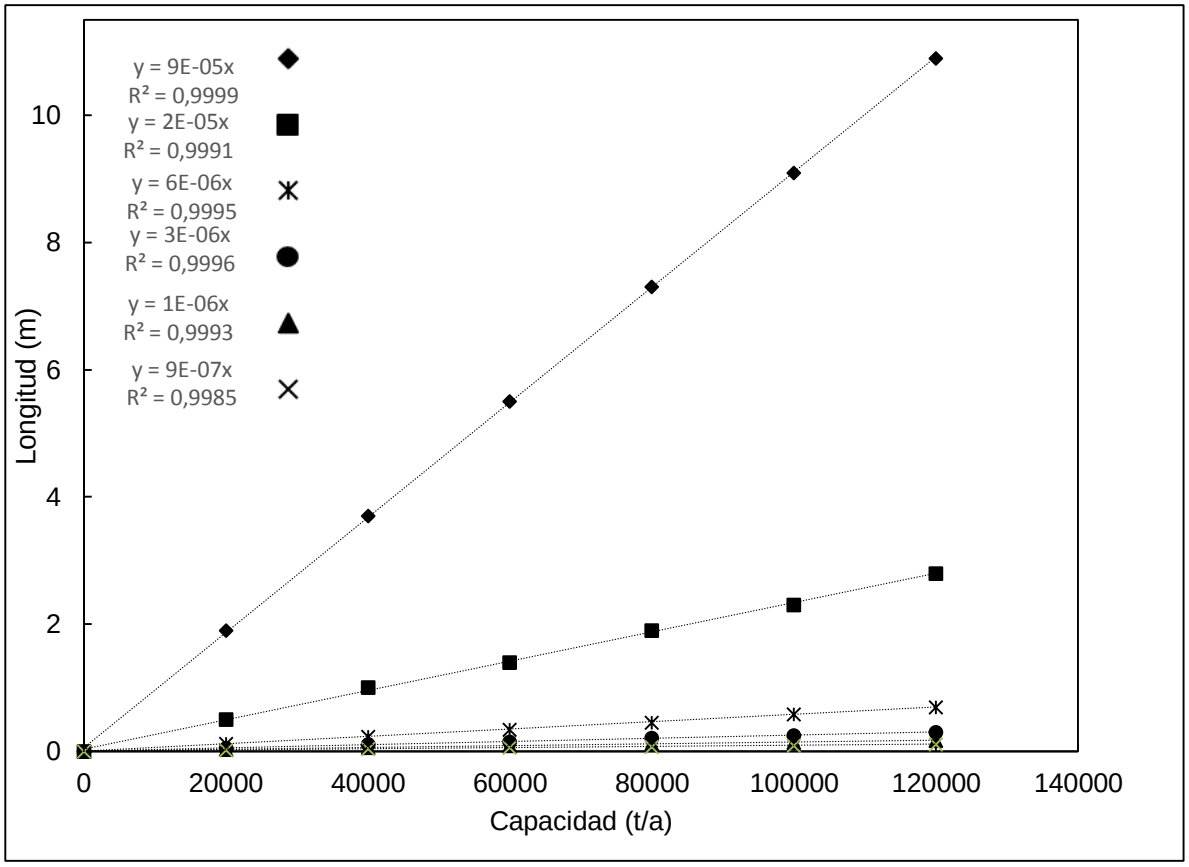


Figura A. 2.Longitud en función de la capacidad para el reactor operado en contracorriente a diferentes diámetros (◆) 0.5 m, (■) 1m, (✳) 2 m (●) 3m, (▲) 4 m y (×) 5m.

B. Anexo: Condiciones de la simulación.

Las condiciones de la simulación para las torres de destilación son presentadas a continuación en las Tabla B.1., Tabla B.2. Tabla B.3. y Tabla B.4.

Tabla B.1. Especificaciones de la Torre TB-100

Condiciones	**Capacidad (t/a)**		
	40,000	**80,000**	**120,000**
Numero de etapas	15	15	15
Etapa de alimentación	7	6	7
Tipo de condensador	Total	Total	Total
Tipo de rehervidor	Kettle	Kettle	Kettle
Presión (bar)	1	1	1
Relación de Reflujo (mole)	0.0321	0.0359	0.059
Componente Liviano	Metanol	Metanol	Metanol
Componente Pesado	Biodiésel	Biodiésel	Biodiésel

Tabla B.2 Especificaciones de la Torre TG-100

Condiciones	**Capacidad (t/a)**		
	40,000	**80,000**	**120,000**
Numero de etapas	8	8	8
Etapa de alimentación	4	4	4
Tipo de condensador	Total	Total	Total
Tipo de rehervidor	Kettle	Kettle	Kettle
Presión (bar)	1	1	1
Relación de Reflujo (mole)	0.061	0.061	0.061
Componente Liviano	Metanol	Metanol	Metanol
Componente Pesado	Glicerol	Glicerol	Glicerol

Tabla B. 3. Especificaciones de la Torre TW-101

Condiciones	**Capacidad (t/a)**		
	40,000	**80,000**	**120,000**
Numero de etapas	16	16	16
Etapa de alimentación	10	10	10
Tipo de condensador	Total	Total	Total
Tipo de rehervidor	Kettle	Kettle	Kettle
Presión (bar)	1	1	1
Relación de Reflujo (mole)	0,038	0,038	0,038
Componente Liviano	Agua	Agua	Agua
Componente Pesado	Biodiésel	Biodiésel	Biodiésel

Tabla B.4. Especificaciones de la Torre TW-100

Condiciones	**Capacidad (t/a)**		
	40,000	**80,000**	**120,000**
Numero de etapas	16	16	16
Etapa de alimentación	10	10	10
Tipo de condensador	Total	Total	Total
Tipo de rehervidor	Kettle	Kettle	Kettle
Presión (bar)	1	1	1
Relación de Reflujo (mole)	1.99	1.99	1.99
Componente Liviano	Metanol	Metanol	Metanol
Componente Pesado	Agua	Agua	Agua

C. Anexo: Diagramas de flujo

A continuación se presentan los diagramas de flujo del proceso en las Figura C. 1, Figura C. 2 y Figura C. 3.

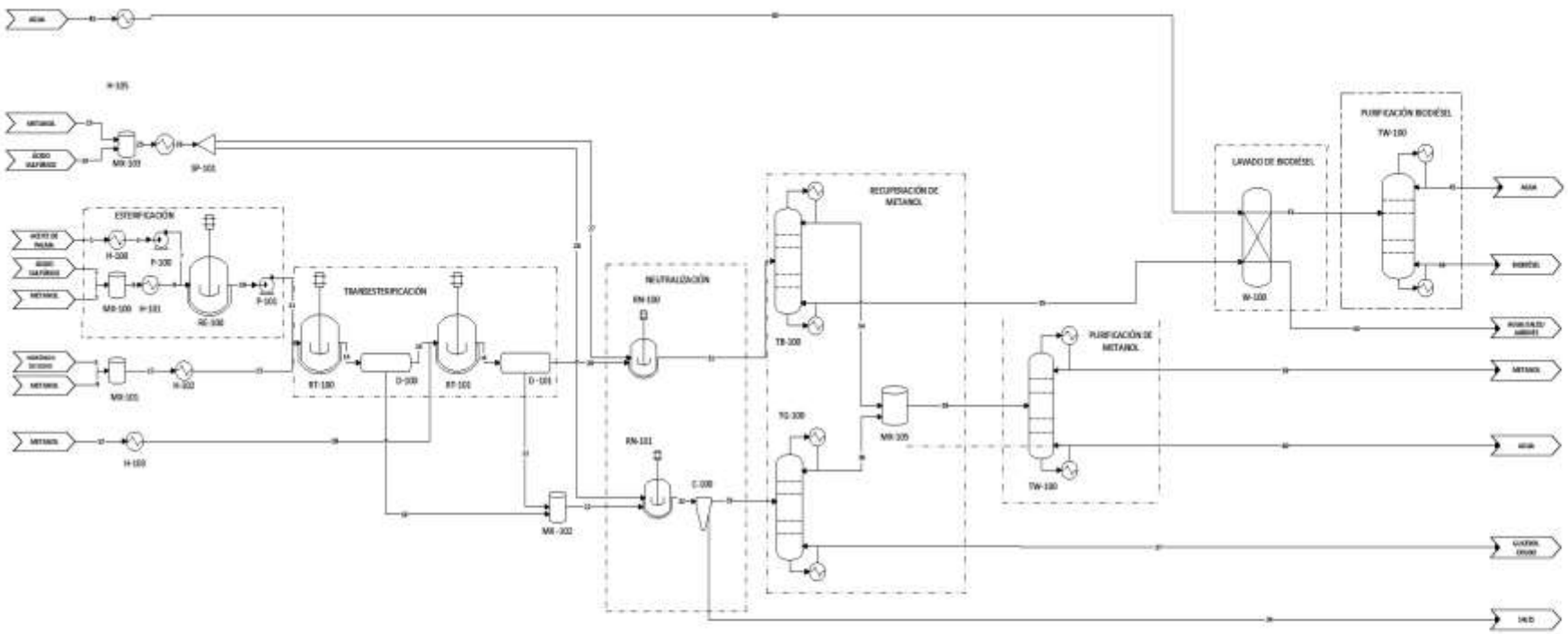


Figura C. 1 Diagrama de Flujo de proceso Convencional

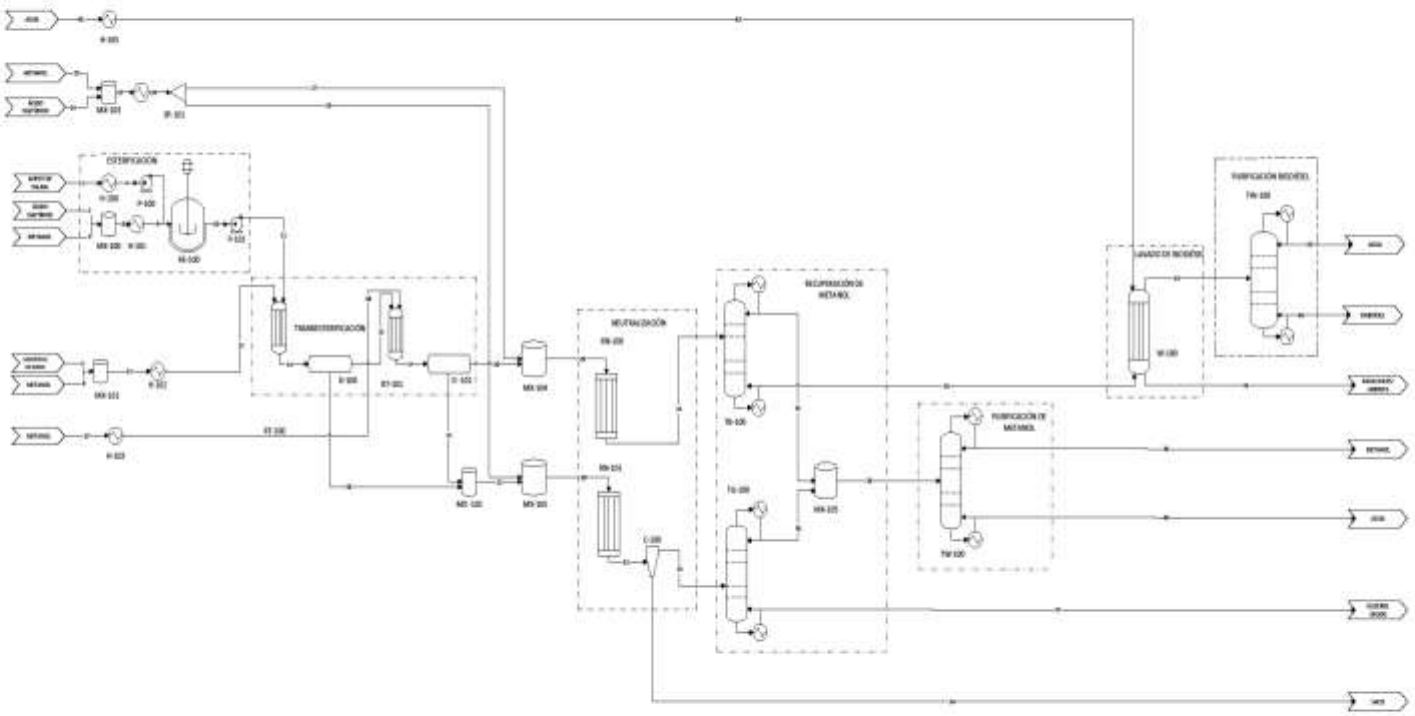


Figura C. 2. Diagrama de Flujo Proceso Co-corriente.

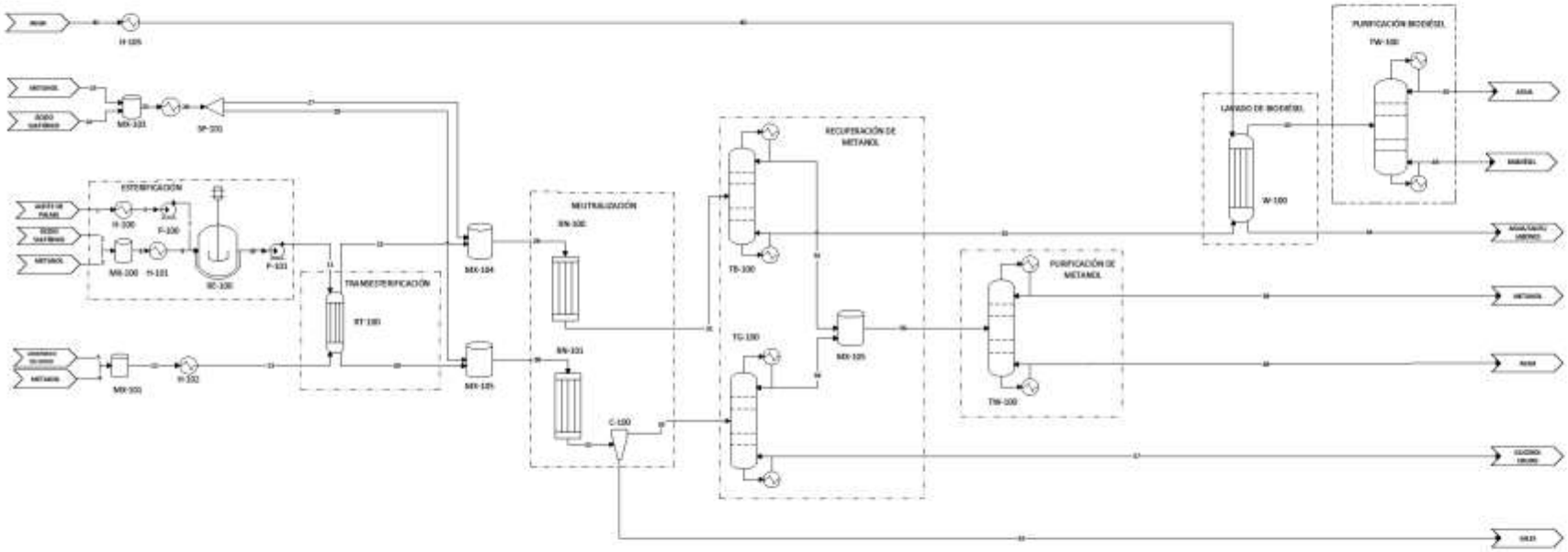


Figura C. 3. Diagrama de Flujo Proceso Contracorriente.

D. Anexo: Evaluación económica

A continuación se presenta los materiales de construcción de los equipos en las Tabla D. 1 y Tabla D. 2

Tabla D. 1. Materiales implementados en los equipos del proceso convencional y co-corriente.

Proceso Convencional		**Proceso Co-corriente**	
Equipo	**Material de Construcción**	**Equipo**	**Material de Construcción**
Bombas		**Bombas**	
P-100	CS	P-100	CS
P-101	CS	P-101	CS
Intercambiadores		**Intercambiadores**	
H-100	CS	H-100	CS
H-101	316SS	H-101	316SS
H-102	CS	H-102	CS
H-103	316SS	H-103	316SS
H-104	CS	H-104	CS
Divisores		**Divisores**	
SP-100	CS	SP-100	CS
SP-101	316SS	SP-101	316SS
Decantador		**Decantador**	
D-100	CS	D-100	CS
D-101	CS	D-101	CS
Mezcladores		**Mezcladores**	
MX-100	316SS	MX-100	316SS
MX-101	CS	MX-101	CS
MX-102	CS	MX-102	CS
MX-103	316SS	MX-103	316SS
MX-104	316SS	MX-104	316SS
MX-105	316SS	MX-105	316SS
MX-106	CS	MX-106	CS
Reactores		**Reactores**	
RE-100	316SS	RE-100	316SS
RT-100	CS	RT-100	CS
RT-101	CS	RT-101	CS
RN-100	316SS	RN-100	316SS
RN-101	316SS	RN-101	316SS
Torres		**Torres**	
TB-100	CS	TB-100	CS
TG-100	CS	TG-100	CS
TW-100	CS	TW-100	CS
TW-101	CS	TW-101	CS
W-100	CS	W-100	CS
Centrifuga		**Centrifuga**	
C-100	CS	C-100	CS

Tabla D. 2. . Materiales implementados en los equipos del proceso contracorriente.

Equipment Counter-current Process	
Equipment	**Material of Construction**
Pumps	
P-100	CS
P-101	CS
P-102	CS
Exchanger	
EX-100	CS
EX-101	316SS
EX-102	CS
EX-103	316SS
EX-104	CS
Splitter	
SP-100	CS
SP-101	316SS
Mixer	
MX-100	316SS
MX-101	CS
MX-102	CS
MX-103	316SS
MX-104	316SS
MX-105	316SS
MX-106	CS
Reactor	
RE-100	316SS
RT-100	CS
RN-100	316SS
RN-101	316SS
Tower	
TB-100	CS
TG-100	CS
TW-100	CS
TW-101	CS
W-100	CS
Centrifuge	
C-100	CS

Bibliografía

[1] International Energy Agency, “Key World Energy Statistics 2015,” p. 81, 2015.

[2] E. Sadeghinezhad, S. N. Kazi, a. Badarudin, C. S. Oon, M. N. M. Zubir, and M. Mehrali, “A comprehensive review of bio-diesel as alternative fuel for compression ignition engines,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 28, pp. 410–424, 2013.

[3] M. M. K. Bhuiya, M. G. Rasul, M. M. K. Khan, N. Ashwath, A. K. Azad, and M. A. Hazrat, “Prospects of 2nd generation biodiesel as a sustainable fuel - Part 2: Properties, performance and emission characteristics,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 55, pp. 1129–1146, 2016.

[4] M. H. Hassan and M. A. Kalam, “An overview of biofuel as a renewable energy source: Development and challenges,” *Procedia Eng.*, vol. 56, pp. 39–53, 2013.

[5] V. K. Shahir, C. P. Jawahar, and P. R. Suresh, “Comparative study of diesel and biodiesel on CI engine with emphasis to emissions—A review,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 45, pp. 686–697, 2015.

[6] A. E. Atabani, A. S. Silitonga, I. A. Badruddin, T. M. I. Mahlia, H. H. Masjuki, and S. Mekhilef, “A comprehensive review on biodiesel as an alternative energy resource and its characteristics,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 16, no. 4, pp. 2070–2093, 2012.

[7] Fedebiocombustibles, “NORMATIVIDAD DE LA AGROINDUSTRIA DE LOS BIOCOMBUSTIBLES,” 2016. [Online]. Available: http://www.fedebiocombustibles.com/main-pagina-id-2-titulo-normatividad.htm.

[8] Fedebiocombustibles, “Información Estadística Sector Biocombustibles.” [Online]. Available: http://www.fedebiocombustibles.com/v3/estadistica-mostrar_info-titulo-Biodiesel.htm.

[9] F. Ma and M. a Hanna, “Biodiesel production: a review1Journal Series #12109, Agricultural Research Division, Institute of Agriculture and Natural Resources, University of Nebraska–Lincoln.1,” *Bioresour. Technol.*, vol. 70, pp. 1–15, 1999.

[10] E. F. Aransiola, T. V. Ojumu, O. O. Oyekola, T. F. Madzimbamuto, and D. I. O. Ikhu-Omoregbe, “A review of current technology for biodiesel production: State of the art,”

Biomass and Bioenergy. 2014.

[11] J. G. Cadavid, R. D. Godoy-Silva, P. C. Narvaez, M. Camargo, and C. Fonteix, “Biodiesel production in a counter-current reactive extraction column: Modelling, parametric identification and optimisation,” *Chem. Eng. J.*, 2013.

[12] D. Darnoko and M. Cheryan, “Kinetics of Palm Oil Transesterification in a Batch Reactor,” pp. 1263–1267, 2000.

[13] S. Baroutian, M. K. Aroua, A. A. A. Raman, and N. M. N. Sulaiman, “A packed bed membrane reactor for production of biodiesel using activated carbon supported catalyst,” *Bioresour. Technol.*, vol. 102, no. 2, pp. 1095–1102, 2011.

[14] H. Falahati and A. Y. Tremblay, “The effect of flux and residence time in the production of biodiesel from various feedstocks using a membrane reactor,” *Fuel*, vol. 91, no. 1, pp. 126–133, 2012.

[15] K. J. Chen and Y. S. Chen, “Intensified production of biodiesel using a spinning disk reactor,” *Chem. Eng. Process. Process Intensif.*, vol. 78, pp. 67–72, 2014.

[16] P. C. Narváez, F. J. Sánchez, and R. D. Godoy-Silva, “Continuous methanolysis of palm oil using a liquid-liquid film reactor,” *JAOCS, J. Am. Oil Chem. Soc.*, 2009.

[17] R. Behçet, H. Oktay, A. Çakmak, and H. Aydin, “Comparison of exhaust emissions of biodiesel-diesel fuel blends produced from animal fats,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 46, pp. 157–165, 2015.

[18] W. N. M. Wan Ghazali, R. Mamat, H. H. Masjuki, and G. Najafi, “Effects of biodiesel from different feedstocks on engine performance and emissions: A review,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 51, pp. 585–602, 2015.

[19] A. Abbaszaadeh, B. Ghobadian, M. R. Omidkhah, and G. Najafi, “Current biodiesel production technologies: A comparative review,” in *Energy Conversion and Management*, 2012.

[20] P. Products, “Standard Test Method for Test Method for Particulate Contamination of Biodiesel B100 Blend Stock Biodiesel Esters and Biodiesel Blends by,” vol. i, pp. 4–9, 2008.

[21] J. Van Gerpen, “Biodiesel processing and production,” *Fuel Process. Technol.*, vol. 86, no. 10, pp. 1097–1107, 2005.

[22] X. Kang, X. Guo, and H. You, “Energy Sources , Part B : Economics , Planning , and Policy Biodiesel Development in the Global Scene,” *Energy Sources, Part B Econ.*

Planning, Policy, vol. 10, no. April 2015, pp. 37–41, 2015.

[23] P. Verma, M. P. Sharma, and G. Dwivedi, “Evaluation and enhancement of cold flow properties of palm oil and its biodiesel,” *Energy Reports*, vol. 2, pp. 8–13, 2016.

[24] P. Benjumea, J. Agudelo, and A. Agudelo, “Basic properties of palm oil biodiesel-diesel blends,” *Fuel*, vol. 87, pp. 2069 – 2075, 2008.

[25] F. Ponce De León, P. C. Narváez Rincon, F. J. Sanchez, and A. J. Torres, “Producción de ésteres metílicos de ácidos grasos : variables asociadas al proceso de transformación,” *Ing. e Invesitgación*, vol. 24, no. 55, pp. 41– 50, 2004.

[26] B. A, *Bailey´s Industrial Oil and Fat Products*. 1996.

[27] ASTM D6751-15c, “Standard Specification for Biodiesel Fuel Blend Stock (B100) for Middle Distillate Fuels,” *ASTM Int.*, pp. 1–11, 2010.

[28] Worldwide Fuel Charter Committee, “Biodiesel Guidelines,” no. March, 2009.

[29] “ALTERNATIVA DE PURIFICACIÓN DE BIODIÉSEL OBTENIDO POR TRANSESTERIFICACIÓN DE ACEITE DE PALMA CON METANOL SUPERCRÍTICO EDGAR ASDRALDO GARAY MAYORGA, Ing. Qco.,” 2014.

[30] T. Foley, K. Thornton, R. Hinrichs-rahlwes, S. Sawyer, M. Sander, R. Taylor, S. Teske, H. Lehmann, M. Alers, and D. Hales, *Renewables 2015 global status report*. 2015.

[31] EIA (U.S. Energy Information Administration), “International Energy Statistics.” [Online]. Available: http://www.eia.gov/cfapps/ipdbproject/IEDIndex3.cfm?tid=79&pid=79&aid=2.

[32] Statista, “The world’s biggest biodiesel producers in 2014, by country (in billion liters),” *The world’s biggest biodiesel producers in 2014, by country (in billion liters)*, 2015. [Online]. Available: http://www.statista.com/statistics/271472/biodiesel-production-in-selected-countries/.

[33] A. Elbehri, A. Segerstedt, and P. Liu, *Biofuels and the sustainability challenge: A global assessment of sustainability issues, trends and policies for biofuels and related feedstocks*. 2013.

[34] M. R. Anuar and A. Z. Abdullah, “Challenges in biodiesel industry with regards to feedstock, environmental, social and sustainability issues: A critical review,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 58, pp. 208–223, 2016.

[35] J. Moncada, J. Tamayo, and C. A. Cardona, “Evolution from biofuels to integrated biorefineries: Techno-economic and environmental assessment of oil palm in

Colombia," *J. Clean. Prod.*, 2014.

[36] Ministerio de Minas y Energía and Unidad de Planeación Minero Energética-UPME, "Proyección de Demanda de Combustibles Líquidos y GNV en Colombia," pp. 1–61, 2010.

[37] Unidad de Planeación Minero Energética-UPME, "Proyección de Demanda de Combustibles en el Sector Transporte en Colombia Revisión noviembre de 2014 Proyección de Demanda de Combustibles en el Sector Transporte en Colombia Revisión noviembre de 2014," vol. Revisión N, no. 69, p. 34, 2014.

[38] Fedepalma, "Áreas cultivadas," *Áreas cultivadas*, 2015. [Online]. Available: http://sispaweb.fedepalma.org/SitePages/Home.aspx. [Accessed: 01-Jan-2015].

[39] F. Ma and M. A. Hanna, "Biodiesel production: a review."

[40] T. Issariyakul and A. K. Dalai, "Biodiesel from vegetable oils," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2014.

[41] S. Saka and Y. Isayama, "A new process for catalyst-free production of biodiesel using supercritical methyl acetate," *Fuel*, vol. 88, no. 7, pp. 1307–1313, 2009.

[42] L. C. Meher, D. Vidya Sagar, and S. N. Naik, "Technical aspects of biodiesel production by transesterification - A review," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2006.

[43] M. Balat, "Potential alternatives to edible oils for biodiesel production - A review of current work," *Energy Conversion and Management*. 2011.

[44] H. Fukuda, A. Kond0, and H. Noda, "Review Biodiesel Fuel Production by Transesterification of Oils," *J. Biosci. BIOENGINEEFXNG*, vol. 92, no. 5, pp. 405–416, 2001.

[45] J. M. Marchetti, V. U. Miguel, and A. F. Errazu, "Possible methods for biodiesel production," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2007.

[46] B. R. Moser, "Biodiesel production, properties, and feedstocks," *Vitr. Cell. Dev. Biol. - Plant*, vol. 45, no. 3, pp. 229–266, 2009.

[47] B. C. G. Assman, G. Blasey, B. Gutsche, L. Jeromin, J. Rigal, R. Armengand, "Continuous progress for the production of lower alkayl esters," Patent No. 5,514,820.

[48] J. a Duffield, "Biodiesel: production and economic issues.," *Inhal. Toxicol.*, vol. 19, no. July, pp. 1029–1031, 2007.

[49] W. Zhou and D. G. B. Boocock, “Phase distributions of alcohol, glycerol, and catalyst in the transesterification of soybean oil,” *JAOCS, J. Am. Oil Chem. Soc.*, vol. 83, no. 12, pp. 1047–1052, 2006.

[50] W. Zhou and D. G. B. Boocock, “Phase behavior of the base-catalyzed transesterification of soybean oil,” *JAOCS, J. Am. Oil Chem. Soc.*, vol. 83, no. 12, pp. 1041–1045, 2006.

[51] W. Cao, H. Han, and J. Zhang, “Preparation of biodiesel from soybean oil using supercritical methanol and co-solvent,” *Fuel*, vol. 84, no. 4, pp. 347–351, 2005.

[52] K. T. Tan, K. T. Lee, and A. R. Mohamed, “Effects of free fatty acids, water content and co-solvent on biodiesel production by supercritical methanol reaction,” *J. Supercrit. Fluids*, vol. 53, no. 1–3, pp. 88–91, 2010.

[53] Narvaéz. P.C, “Producción de ésteres metílicos de ácidos grasos en un reactor de película líquida descendente,” Universidad Nacional de Colombia Sede Bogotá, 2006.

[54] U. Schuchardt, R. Sercheli, and R. M. Vargas, “Transesterification of vegetable oils: A review,” *J. Braz. Chem. Soc.*, vol. 9, no. 3, pp. 199–210, 1998.

[55] N. B. Yaya, “Producción continua de ésteres metílicos por extracción reactiva , empleando un módulo de membrana de fibra hueca,” 2015.

[56] W. Wei, S. Ho, H. K. Ng, and S. Gan, “Advances in ultrasound-assisted transesterification for biodiesel production,” *Appl. Therm. Eng.*, vol. 100, pp. 553–563, 2016.

[57] Z. Qiu, J. Petera, and L. R. Weatherley, “Biodiesel synthesis in an intensified spinning disk reactor,” *Chem. Eng. J.*, vol. 210, pp. 597–609, 2012.

[58] Z. Qiu, J. Petera, and L. R. Weatherley, “Biodiesel synthesis in an intensified spinning disk reactor,” *Chem. Eng. J.*, 2012.

[59] Y. Zhang, M. A. Dubé, D. D. McLean, and M. Kates, “Biodiesel production from waste cooking oil: 2. Economic assessment and sensitivity analysis,” *Bioresour. Technol.*, vol. 90, no. 3, pp. 229–240, 2003.

[60] S. Lee, D. Posarac, and N. Ellis, “Process simulation and economic analysis of biodiesel production processes using fresh and waste vegetable oil and supercritical methanol,” *Chem. Eng. Res. Des.*, 2011.

[61] A. H. West, D. Posarac, and N. Ellis, “Assessment of four biodiesel production processes using HYSYS.Plant,” *Bioresour. Technol.*, 2008.

[62] J. M. N. van Kasteren and A. P. Nisworo, “A process model to estimate the cost of industrial scale biodiesel production from waste cooking oil by supercritical transesterification,” *Resour. Conserv. Recycl.*, 2007.

[63] A. C. Dimian, *Integrated Design and Simulation of Chemical Processes*. Amsterdam, 2003.

[64] J. A. Turton, Richard; Bailie, Richard C; Whiting, Wallece B; Shaeiwitz, *Analysis, Synthesis, and design of chemical processes*, Second. New York: Pearson Education, 2003.

[65] R. M. Smith, *Chemical Process: Design and Integration*. 2005.

[66] P. Benjumea, J. Agudelo, and A. Agudelo, “Basic properties of palm oil biodiesel-diesel blends,” *Fuel*, vol. 87, no. 10–11, pp. 2069–2075, 2008.

[67] E. C. Carlson, “Don ’ t Gamble With Physical Properties,” *Chem. Eng. Process.*, no. October, pp. 35–46, 1996.

[68] P. Benjumea, J. Agudelo, and A. Agudelo, “Basic properties of palm oil biodiesel-diesel blends,” *Fuel*, 2008.

[69] M. García, A. Gonzalo, J. L. Sánchez, J. Arauzo, and J. Á. Peña, “Prediction of normalized biodiesel properties by simulation of multiple feedstock blends,” *Bioresour. Technol.*, 2010.

[70] W. Yuan, A. C. Hansen, and Q. Zhang, “Vapor pressure and normal boiling point predictions for pure methyl esters and biodiesel fuels,” *Fuel*, vol. 84, no. 7–8, pp. 943–950, 2005.

[71] N. I. of S. and T. NIST, “Base de Datos de Referencia Estándar del NIST Número 69.” [Online]. Available: http://webbook.nist.gov/chemistry/.

[72] H. Imahara, E. Minami, S. Hari, and S. Saka, “Thermal stability of biodiesel in supercritical methanol,” *Fuel*, vol. 87, no. 1, pp. 1–6, 2008.

[73] H. Kuramochi, K. Maeda, S. Kato, M. Osako, K. Nakamura, and S. ichi Sakai, “Application of UNIFAC models for prediction of vapor-liquid and liquid-liquid equilibria relevant to separation and purification processes of crude biodiesel fuel,” *Fuel*, 2009.

[74] R. Coelho, P. G. Dos Santos, M. R. Mafra, L. Cardozo-Filho, and M. L. Corazza, “(Vapor + liquid) equilibrium for the binary systems {water + glycerol} and {ethanol + glycerol, ethyl stearate, and ethyl palmitate} at low pressures,” *J. Chem. Thermodyn.*,

vol. 43, no. 12, pp. 1870–1876, 2011.

[75] P. C. Narváez, S. M. Rincón, L. Z. Castañeda, and F. J. Sánchez, “DETERMINATION OF SOME PHYSICAL AND TRANSPORT PROPERTIES OF PALM OIL AND OF ITS METHYL ESTERS,” *Lat. Am. Appl. Res.*, vol. 38, pp. 1–6, 2008.

[76] D. Seader and E. J. Henley, “Separation Process Principles,” *America (NY).*, vol. 1, pp. 778–871, 2006.

[77] M. Rostami, S. Raeissi, M. Mahmoudi, and M. Nowroozi, “Liquid-liquid phase equilibria of systems of palm and soya biodiesels: Experimental and modeling,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 51, no. 24, pp. 8302–8307, 2012.

[78] A. J. CALDERON-VERGARA and S. L. RODRÍGUEZ, “Equilibrio Líquido-Líquido De Los Sistemas Aceite De Palma- Metanol-Biodiesel Y Biodiesel-Metanol-Glicerina,” p. 83, 2009.

[79] J. Soujanya, B. Satyavathi, and T. E. Vittal Prasad, “Experimental (vapour + liquid) equilibrium data of (methanol + water), (water + glycerol) and (methanol + glycerol) systems at atmospheric and sub-atmospheric pressures,” *J. Chem. Thermodyn.*, vol. 42, no. 5, pp. 621–624, 2010.

[80] F. Fonseca, “Simulación de un proceso para la produccón continua de biodiésel por extracción reactiva usando un reactor de película líquida descendente operado en contracorriente,” 2011.

[81] P. C. Narváez, “Proceso continuo para la porducción de alquil ésteres de compuestos graos empleando reactores de película descendente,” 60699, 2011.

[82] P. C. Narváez and J. . Cadavid, “Sistema de reacción para la producción de alquil ésteres de ácidos grasos empleando reactor de película líquida operado en contracorriente,” 98667, 2015.

[83] J. F. Salgado, “Estudio de la etapa de neutralización del catalizador alcalino (NaOH) y lavado del biodiésel a escala laboratorio y a nivel de banco en un reactor de película líquida descendente,” Universidad Nacional de Colombia, Sede Bogotá, 2016.

[84] P. C. Narváez, S. M. Rincón, and F. J. Sánchez, “Kinetics of palm oil methanolysis,” *JAOCS, J. Am. Oil Chem. Soc.*, 2007.

[85] M. . Noriega, P. . Narvaéz, and J. G. Cadavid, “Modelling of Biodiesel Production in a Liquid-Liquid Film Reactor Including Mass Transfer Effects.”

[86] I. M. Atadashi, M. K. Aroua, A. R. A. Aziz, and N. M. N. Sulaiman, “Refining technologies for the purification of crude biodiesel,” *Applied Energy*. 2011.

[87] G. E. R. Abner Brenner, Chase Chevy, “United ’ States Patent Office,” 1950.

[88] J. G. Cadavid, “Estudio del proceso de produción de biodiésel mediante extracción reactiva,” Universidad Nacional de Colombia Sede Bogotá.

[89] J. . Euzen, P. Trambouze, and J. . Wauquier, *Scale- Up Methodology for Chemical Processes*. Paris, 1993.

[90] G. Donati and R. Paludetto, “Scale up of chemical reactors,” *Catal. Today*, vol. 34, pp. 483–533, 1997.

[91] J. . Cadavid and P. C. Narváez, “Producción continua de biodiésel or extracción reactiva empleando un reactor de película líquida operado en contracorriente,” 2010.

[92] J. M. Marchetti, V. U. Miguel, and A. F. Errazu, “Techno-economic study of different alternatives for biodiesel production,” *Fuel Process. Technol.*, 2008.

[93] M. . Peters and K. . Timmerhaus, *Plant design and economics for chemical engineers*, McGraw-Hil. Singapore, 1991.

[94] W. D. Seider, J. D. Seader, and D. R. Lewin, “Product and Process Design Principles: Synthesis, Analysis and Design.” p. 736, 2004.

[95] R. K. Sinnott, “Coulson & Richardsons Chemical Engineering Design,” *Chem. Eng. Des.*, vol. 6, no. 4, pp. 440–445, 2005.

[96] A. Arata, F. Kristjanpoller, and R. Stegmaier, *Ingeniería y gestión de la confiabilidad operacional en plantas industriales.* Santiago de Chile, 2009.

[97] A. Gutiérrez Jiménez, *Diseño de procesos en Ingeniería Química*. Barcelona, 2003.

[98] G. P. Towler and R. K. Sinnott, *Chemical engineering design: principles, practice and economics of plant and process design*. 2008.

[99] Degarmo, *Ingeniería Económica*. 2004.

[100] S. . Peter and K. . Timmerhaus, *Plant Design and Economics for Chemical Engineers*, Mc Graw Hi. Singapore, 1991.

[101] Fedepalma, “SISPA Fedepalma,” 2016. [Online]. Available: http://sispaweb.fedepalma.org/SitePages/Home.aspx. [Accessed: 01-Jan-2015].

[102] USDA, “USDA United States Deparment of Agriculture.” [Online]. Available: http://www.fas.usda.gov/data/search?search_api_views_fulltext=palm+. [Accessed: 01-Jan-2015].

[103] Methanex, “Methanex.” [Online]. Available: https://www.methanex.com/our-business/pricing. [Accessed: 01-Jan-2015].

[104] “Market drivers Outlook summary: global view.”

[105] Acueducto, “Acueducto Agua y alcantarillado de Bogotá,” 2015. [Online]. Available: http://www.acueducto.com.co/wpsv61/wps/portal. [Accessed: 01-Jan-2015].

[106] “CODENSA,” 2015. [Online]. Available: https://www.codensa.com.co/. [. [Accessed: 01-Jan-2015].