

**ANÁLISIS EXERGÉTICO DEL PROCESO DE PRODUCCIÓN DE BIODIESEL
MEDIANTE DESTILACIÓN REACTIVA**

JOHN JAIRO BALAGUERA RINCÓN

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERIAS FISICO QUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA
2012**

**ANÁLISIS EXERGÉTICO DEL PROCESO DE PRODUCCIÓN DE BIODIESEL
MEDIANTE DESTILACIÓN REACTIVA**

JOHN JAIRO BALAGUERA RINCÓN

**Trabajo de grado para obtener el título de
Ingeniero Químico**

Director

Dr. Sc. VIATCHESLAV KAFAROV

Co- Director

Ing. WILMER ARTURO JAIMES MEZA

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERIAS FISICO QUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERIA QUÍMICA
BUCARAMANGA
2012**

DEDICATORIA

A mi madre, por brindarme la posibilidad de estudiar y realizarme como persona y como profesional, por los valores aprendidos en casa y por su voto de confianza en mí.

A mi novia Johanna y su familia, por su ayuda y apoyo incondicional en los momentos críticos siempre conté con su compromiso.

A mis hermanos por hacer de mí un ejemplo a seguir por no desfallecer en el intento.

AGRADECIMIENTOS

A la Universidad Industrial de Santander por brindarme la oportunidad de realizarme como profesional.

A la Escuela de Ingeniería Química docentes y personal administrativo, por su ayuda y compromiso frente a las situaciones que se llegaron a presentar.

Al Dr. Viatcheslav Kafarov por sus conocimientos aportados en la realización de ese proyecto.

Al Ingeniero Wilmer Arturo Jaimes Meza, por su gran apoyo, aporte, compromiso, paciencia y dedicación, gracias a ello se pudo concluir la realización de este proyecto.

Bucaramanga, 02 de Noviembre de 2012

TABLA DE CONTENIDO

INTRODUCCION.....	13
1. MARCO TEÓRICO.....	14
1.1. BODIESEL	14
1.1.1 Materias primas usadas en la producción de biodiesel.....	14
1.1.2. Proceso de obtención de Biodiesel.....	15
1.1.3. Catalizadores.....	16
1.2 DESTILACIÓN REACTIVA	16
1.2.1. Determinación de condiciones para la destilación reactiva	17
1.2.2. Localización de la zona de reacción.....	18
1.2.3. Perfil de la reacción	19
1.2.4. Proceso de obtención de biodiesel por destilación reactiva	19
1.3 ANÁLISIS EXERGÉTICO	20
1.3.1. Exergía	20
1.3.2. Exergía química	21
1.3.3. Exergía Física.....	21
1.3.4. Exergía de flujo de calor.....	22
1.3.5. Balance energético	22
1.3.6. Volúmen de control	22
1.3.7. Irreversibilidades	23
1.3.8. Eficiencia exergética	23
1.3.9. Exergía y energía	23
2. METODOLOGIA	25
2.1. Determinación de propiedades fisico químicas.....	25
2.2. Condiciones de operación proceso productivo.....	25
2.3. Simulación del proceso	26

2.3.1.	Ingreso de componentes al simulador	26
2.3.2.	Simulación planta de producción de Biodiesel.	26
2.3.3	Descripción de la planta	27
2.4.	ANÁLISIS EXERGÉTICO	28
2.4.1.	Volúmenes de control	29
2.4.2.	Ambiente estable de referencia.....	29
2.4.3.	Idealizaciones para desarrollar un modelo manejable	29
2.4.4.	Análisis energético	30
2.4.5.	Exergía de flujo	30
2.4.6.	Balance Exergético	31
3.	ANÁLISIS Y RESULTADOS	31
3.1.	Simulación del proceso.....	32
3.2.	Propiedades del Biodiesel obtenido.....	33
3.3.	Especificaciones del biodiesel obtenido	33
3.4.	Condiciones de operación del proceso.....	34
3.5.	Exergía por corrientes de flujo.....	35
3.6.	Exergía por corrientes de calor	36
3.7.	Exergía por corrientes de potencia	37
3.8.	Balance exergético	39
	REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	40

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1. Reacción de esterificación de Fischer.
- Figura 2. Reacción de transesterificación.
- Figura 3. Etapas de obtención de biodiesel.
- Figura 4. Proceso de obtención de biodiesel mediante destilación reactiva.
- Figura 5. Fracción de exergía destruida por tipo de equipos.
- Figura 6. Tipos de exergías en el proceso.
- Figura 7. Exergías por etapas en el proceso.
- Figura 8. Componentes de exergía en proceso de producción de biodiesel.
- Figura 9. Comparativo exergía destruida procesos productivos de biodiesel.

LISTA DE TABLAS

- Tabla 1. Composición aceite crudo de palma.
- Tabla 2. Parámetros cinéticos reacciones químicas
- Tabla 3. Volúmenes de control.
- Tabla 4. Composición de biodiesel obtenido.
- Tabla 5. Especificación biodiesel obtenido simulación destilación reactiva.
- Tabla 6. Principales corrientes condiciones de operación del proceso.
- Tabla 7. Exergía de principales corrientes por componentes de flujo.
- Tabla 8. Exergía por corrientes de calor.
- Tabla 9. Exergía por corrientes de potencia.

RESUMEN

TITULO: ANÁLISIS EXERGÉTICO DEL PROCESO DE PRODUCCION DE BIODIESEL MEDIANTE DESTILACION REACTIVA.*

AUTOR: John Jairo Balaguera Rincón **

PALABRAS CLAVES: Biodiesel, Exergía, destilación reactiva.

DESCRIPCIÓN: Este proyecto representa el estudio del análisis exergético del proceso de obtención de biodiesel mediante la destilación reactiva, con el objetivo de obtener la magnitud de la exergía destruida en el proceso, de esta forma determinar la localización de los sumideros de exergía mas representativos y evaluar el comportamiento del proceso combinado en la obtención de biodiesel.

La metodología del proyecto inicio con el estudio y simulación del proceso mencionado con una capacidad instalada de 80.000 Ton / año de biodiesel en Aspen Plus 7.1 (simulador de procesos), en el cual se incluyen principales etapas como esterificación, neutralización y transesterificación. Esta ultima se lleva a cabo en el equipo de destilación reactiva, con ello se determinaron los balances de masa y energía correspondientes seguido de las condiciones necesarias para realizar el análisis exergético. Se propuso un ambiente estable de referencia de 1 atm de presión y 25 °C de temperatura. Posteriormente se realizó la metodología propuesta por RODODERA en la realización del análisis exergético.

Las estimaciones obtenidas del análisis exergético mostraron que el proceso descrito en este proyecto presentó una exergía destruida aproximada de 24000 MJ/h, con ello se demostró que a pesar que las exergías mas representativas se presentan en la destilación reactiva, el proceso en general compensa las irreversibilidades presentadas hasta tal punto que reduce la exergía total destruida comparado con otros procesos de obtención de biodiesel. Con esto se concluyó que la integración de los procesos es un punto de referencia para nuevos estudios, debido a que el proceso aun presenta irreversibilidades que podrían mejorarse a través de nuevas tecnologías y opciones de proceso.

* Trabajo de grado

** Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química. Director: Dr. Sc. Viatcheslav Kafarov. Co-Director: Ing Wilmer Jaimes.

ABSTRACT

TITLE: analysis of the production process of biodiesel reactive distillation. *

AUTHOR: John Jairo Balaguera Rincon **

KEYWORDS: Biodiesel, Exergy, Reactive Distillation

DESCRIPTION: This project represents the study of exergy analysis for obtaining biodiesel process by reactive distillation in order to obtain the magnitude of exergy destroyed in the process, thereby determining the location of the most representative exergy sinks and evaluates the performance combined process for obtaining biodiesel.

The methodology of the project began with the study and simulation of the above process with an installed capacity of 80,000 tons / year of biodiesel in Aspen Plus 7.1 (process simulator), which include main stages as esterification, transesterification and neutralization. The latter is carried out in the reactive distillation apparatus, it is determined with the mass and energy balances for the conditions followed for exergetic analysis. Proposed a stable reference pressure of 1 atm and 25 ° C temperature. Later the proposed methodology in conducting RODODERA exergy analysis.

Estimates obtained from exergy analysis showed that the process described in this project presented an approximate irreversibility of 24000 MJ / h, this showed that although the most representative exergies occur in reactive distillation, the process generally compensates irreversibilities submitted to such an extent that reduces the overall exergy destroyed compared to other biodiesel production processes. With this it was concluded that the integration process is a benchmark for further studies, because the process still presents irreversibilities that could be improved through new technologies and process options.

* Degree Project

** Physicochemical Engineerings Faculty. Chemical Engineering School.
Director: Dr.Sc. Viatcheslav Kafarov. Co-Director: Ing Wilmer Jaimes.

INTRODUCCIÓN

El uso del biodiesel viene dado desde Rudolph Diesel, quien patentó en 1882 el primer motor diesel que funcionaba a partir de aceites vegetales, los cuales no tuvieron acogida debido al auge de los combustibles fósiles y su excelente comportamiento económico, productivo y funcional, pero se han venido presentando, dependencia y costos muy elevados para la obtención de este recurso, es por ello que el tema de los aceites vegetales se retoma tal como lo pronosticó Rudolph Diesel [1].

La producción industrial de este combustible señaló un camino hacia el avance generado por este recurso, tanto tecnológico como productivo, pero aún se tiene la necesidad de mejorar el proceso tradicional para la obtención de este recurso, en el cual se tienen como base fundamental los aceites vegetales que se hacen reaccionar para la obtención de sus correspondientes ésteres [2].

En concordancia con el desarrollo mundial de la industria del Biodiesel, el interés de la comunidad científica y el público en general por los diferentes aspectos de su cadena productiva ha crecido exponencialmente en los últimos años [3].

Esencialmente el campo de investigación posee grandes desafíos, como hacer que el proceso de producción de biodiesel pueda sustituir total o parcialmente la demanda mundial, es por esta razón que en este proyecto se propone realizar un proceso combinado en el cual se pueden establecer procesos productivos más eficientes y que logren establecer pautas para estudios a futuro sobre la obtención de este recurso.

Teniendo en cuenta que la mejora en los procesos está dada en la combinación de las etapas como la destilación reactiva, se simuló el proceso de tal forma que se determinó el análisis exergético sobre éste y se observó la viabilidad del proceso productivo con respecto a los procesos productivos tradicionales.

1. MARCO TEÓRICO

En este capítulo se evalúan los principales conceptos que aportaron para el desarrollo de este proyecto partiendo desde su concepto, proceso de obtención, las reacciones presentes en su proceso productivo y una mención de los catalizadores empleados en las reacciones químicas presentes en el proceso.

1.1. BIODIESEL

El biodiesel es definido por la ASTM (American Society for Testing and Materials) como un combustible formado por monoalquilésteres de ácidos grasos de bajo peso molecular, estos debido a su comportamiento pueden sustituir parcialmente al combustible fósil gracias a que sus propiedades físicas y químicas son muy similares al Diesel según la norma ASTM D6751.

Se debe considerar que las propiedades físico químicas del biodiesel deben encontrarse dentro de los parámetros establecidos por los entes reguladores y cumpla con su funcionalidad requerida para su sustitución parcial o total por el diesel convencional.

1.1.1. Materias primas usadas en la producción de Biodiesel

La principal materia prima en este proceso viene dada por los aceites vegetales, quienes gracias a su elevada composición en ácidos grasos y triglicéridos, son ideales en la formación de ésteres, principal componente del biodiesel. Su composición varía según el tipo de aceite como el de higuera, soja, girasol y el de palma africana, este último aplicado en este proyecto. El uso de alcohol es el otro compuesto principal necesario en la composición del biodiesel, en nuestro caso representado por el etanol. El uso de cada uno de ellos depende del tipo de reacción que se esté llevando a cabo y el catalizador presente en las respectivas reacciones.

1.1.2. Proceso de obtención de Biodiesel

El proceso de obtención del Biodiesel consta principalmente de las reacciones tanto en los ácidos grasos como los triglicéridos presentes en los aceites vegetales, el proceso convencional de obtención de biodiesel se compone de un pretratamiento, donde en el aceite vegetal reacciona con el alcohol tomando el grado de acidez y lo convierte en éster, esta reacción toma el nombre de esterificación [4]. El proceso continúa con la reacción de los triglicéridos conocido como transesterificación, seguido de la formación del Biodiesel y como subproducto el glicerol, con el objetivo de purificar el Biodiesel y cumplir los requerimientos en cuanto a los parámetros establecidos para el funcionamiento en los motores diesel.

- **Reacción de Esterificación**

Es la primera reacción química que se da en el proceso de obtención de biodiesel donde el alcohol reacciona con los ácidos grasos libres presentes en el aceite crudo de palma y generan la siguiente reacción en presencia del catalizador adecuado, en este caso ácido sulfúrico.

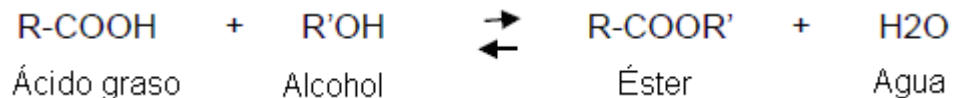


Figura 1. Reacción de esterificación de Fischer [5]

- **Reacción de transesterificación**

Es la reacción donde los triglicéridos que componen al aceite crudo de palma reaccionan con el alcohol bajo las condiciones adecuadas para producir los ésteres correspondientes, esta es una reacción en etapas la cual debe constar de

un proceso donde los triglicéridos son convertidos a diglicérido luego a monoglicéridos, posteriormente a ésteres y alcohol [6].



Figura 2. Reacción de transesterificación [6]

Donde, TG (triglicéridos), DG (diglicéridos), MG (monoglicéridos).

1.1.3. Catalizadores

En el proceso de obtención de biodiesel son utilizados tanto para la reacción de esterificación, como para la reacción de transesterificación de los triglicéridos. Existen diferentes tipos de catálisis como lo son catálisis ácida, catálisis básica, catálisis enzimática entre las más importantes.

- **Catálisis ácida**

Son ácidos que durante el proceso actúan como catalizadores, entre sus principales ventajas son que evitan la formación de jabón en las reacciones de esterificación de los ácidos grasos libres, pero no presentan altas conversiones y se necesita de una relaciones de flujo alcohol/aceite muy elevadas para lograr la producción necesitada [7]. Entre estos se encuentran: el ácido sulfúrico, ácido fosfórico y ácido clorhídrico entre otros. El ácido sulfúrico se empleó como catalizador en la reacción de esterificación.

1.2. DESTILACIÓN REACTIVA

La destilación reactiva conjuga dos procesos en uno solo, particularmente trabaja en una torre de destilación en la cual ocurre una reacción química, es decir actúa como un reactor y como una columna destiladora simultáneamente. Para ello se debe tener en cuenta que las reacciones químicas deben tener tiempos de

conversión relativamente cortos en los que se den para mayor eficiencia una reacción exotérmica, donde se puede aprovechar el calor de la reacción presente para calentar los productos y colaborar a la destilación [8].

Para que un proceso pueda incluir la destilación reactiva depende de su diseño, del tipo de reacción química que se esté llevando a cabo, del grado de conversión, de la selectividad y de su calor de reacción. La transesterificación de los triglicéridos presentes en el aceite vegetal es en gran medida apta para la aplicación de este equipo ya que cumple los requerimientos mencionados anteriormente.

La destilación reactiva consta de varias etapas como lo son la zona de rectificación, zona de reacción y de agotamiento, que dependen directamente del comportamiento de las mezclas. La volatilidad de los compuestos que conforman la mezcla dentro de la destilación reactiva juega un papel importante ya que entre más cerca se encuentre su volatilidad la columna va a necesitar de menos etapas y por lo tanto la zona de rectificación va a ser menor.

Una de las principales ventajas de la destilación reactiva es la eliminación de los equipos para la obtención y purificación de los productos, lo que conlleva a la disminución del capital y de los costos de operación. Otra de las ventajas es que dada la reacción de equilibrio, ésta se desplaza hacia los ésteres y de esta forma logra retirar los subproductos continuamente evitando la utilización de alcohol en exceso [9].

1.2.1. Determinación de condiciones para la destilación reactiva

Entre las consideraciones que se deben tener en cuenta para la elección de un proceso por destilación reactiva, se debe conocer variables como: composición de los reactantes, temperatura y presión para que se lleve a cabo la reacción química, condiciones de entrada y salida de los reactantes y productos respectivamente, tipo de catalizador utilizado en la reacción, relaciones molares

de los reactantes y número de etapas de la columna aptas para que logre un menor tiempo de reacción. Pero el diseño del equipo de destilación reactiva básicamente depende de la determinación de las condiciones para su operación en estado estable y tenga una buena selectividad. Estas condiciones se determinan mediante un análisis de la estática del proceso, éste permite determinar la máxima conversión en estado estable.

1.2.2. Localización de la zona de reacción

Es necesario determinar las condiciones básicas de operación, temperatura, presión y relación molar de los reactantes para que dé lugar a la reacción química, en este caso la transesterificación.

Es importante definir la ubicación o zona donde se lleva a cabo la reacción química dentro del equipo. Esta se relaciona directamente con las etapas de entrada de los reactantes en la columna destiladora, concentración y estado del catalizador, de tal forma que nos ayude a que las zonas de recuperación y rectificación conlleven la mayor eficiencia dentro del proceso, para el caso de la reacción de transesterificación la volatilidad de los ésteres en comparación con los alcoholes tienen una gran diferencia, por lo tanto la zona de reacción ocupa la mayor cantidad de los platos disponibles en la destilación reactiva ya que requiere de una zona de rectificación pequeña al igual que la zona de agotamiento. Para ello nos remitimos a los diagramas de fases en el cual establecemos el equilibrio de mezcla y podemos observar la cantidad y composición de los fondos y del destilado, con ello se generan las curvas de residuo y se identifican los puntos o nodos estables, no estables y puntos de silla.

1.2.3. Perfil de la reacción química

La reacción de transesterificación de los triglicéridos presentes en el aceite de palma africana lleva involucrada un perfil de reacción química en el cual se tiene en cuenta la selectividad de la reacción. Una buena determinación de condiciones y localización de la zona de reacción química genera que el proceso sea eficiente [10]. La trayectoria de la reacción define la estática del componente químico el cual se determina mediante las curvas de residuo mencionadas anteriormente.

1.2.4. Proceso de obtención de biodiesel por destilación reactiva

El proceso inicia con el aceite crudo de palma africana como principal materia prima que gracias a la reacción de esterificación de ácidos grasos realiza el pretratamiento del proceso, este se lleva a cabo en un reactor, en éste se obtiene un éster, es allí donde el proceso toma un carácter ácido debido al catalizador empleado en la reacción en este caso catalizado por ácido sulfúrico, el cual es necesario neutralizarlo debido a que puede presentar inconvenientes en los equipos. Este se sometió a una neutralización en un reactor de neutralización en el cual con ayuda del hidróxido de potasio, obtuvimos el aceite libre de ácidos grasos presentes en el proceso. En este paso se recurrió a una purificación del aceite, en la cual el objetivo es la eliminación del exceso de agua presente en esta corriente, ya que éste puede generar la saponificación y con éste la producción de jabón, con el aceite parcialmente libre de agua se inicia el proceso combinado, se debe tener en cuenta los parámetros como el modelo termodinámico, el número de etapas de la columna, la relación molar de las corrientes de alimentación, la determinación de la zona de reacción, la relación de reflujo de la columna y cinética de la reacción, aplicable en el proceso donde se desarrolla la destilación reactiva. Una vez obtenidas las condiciones de operación para que la destilación reactiva sea un proceso estable. Con ello se concluye el proceso obteniendo biodiesel como producto principal y como subproductos glicerol.

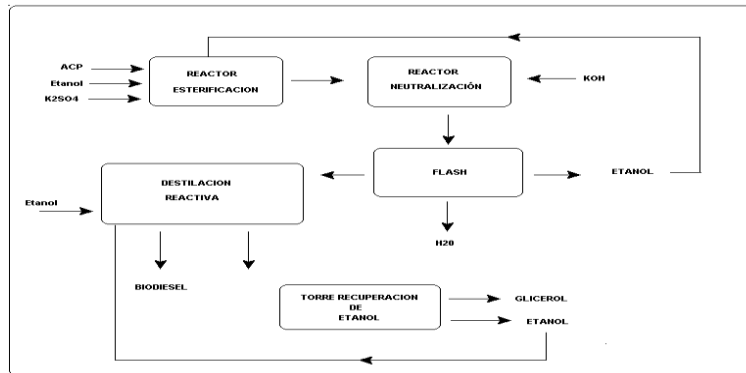


Figura 3: Etapas obtención de Biodiesel.

Donde ACP representa aceite crudo de palma.

1.3. ANÁLISIS EXERGÉTICO

Metodología empleada para determinar los mecanismos básicos de evaluación exergética en un determinado sistema mediante las leyes de la termodinámica, el cual permite determinar los puntos críticos de un proceso y así reducir la utilización innecesaria de recursos [11].

1.3.1. Exergía

Es una unidad de medida que nos expresa la cantidad de trabajo útil recuperable en un proceso. Bajo esta unidad de medida es que se puede realizar el análisis exergético y determinar donde se encuentran las mayores zonas y pérdidas de exergía [12]. Según Szargut, la exergía es como la máxima cantidad de trabajo obtenible cuando un flujo de energía es llevado de su estado inicial a un estado de equilibrio termodinámico, por medio de procesos reversibles [13].

Dos sistemas entran en contacto teniendo como referencia un estado inicial y uno final o de equilibrio, cuando este proceso se da se crea un trabajo, cuando es un proceso reversible (ideal) es el trabajo que se crea se expresa en su máxima capacidad, pero cuando el proceso es irreversible es una medida del trabajo perdido durante el proceso. Existen diferentes tipos de exergía, como lo son exergía física, exergía química, exergía de flujo, exergía de trabajo o potencia y

exergía de calor, que empleados en el balance sobre un proceso determinado representa las mayores pérdidas de exergías dentro del proceso [14]. Cabe notar que se buscó identificar los lugares o los sumideros de exergía y hacer de este proyecto un punto de referencia para nuevos estudios.

1.3.2. Exergía química

Hace referencia al trabajo que se obtiene en un proceso reversible cuando ocurre un cambio en la composición del sistema, de un estado inicial a uno final. Esta se define por la ecuación 1.

$$E_{q \text{ mezcla}} = \sum_i [y_i E_i + RT_o y_i \ln (y_i)] \quad (1)$$

Donde E_q representa la exergía química de mezcla, R representa la constante de los gases ideales, E la exergía de cada compuesto i , T_o la temperatura en estado de referencia y y_i la fracción másica del compuesto i .

1.3.3. Exergía Física

Es el trabajo que se puede obtener debido a cambios de estado de un proceso referente a presión y temperatura, hasta su estado de equilibrio.

$$E = E_f + E_q \quad (2)$$

La ecuación 3 representa la exergía de flujo que logra integrar la exergía física con la exergía química.

$$E_f = (h - h_o) - T_o(s - s_o) \quad (3)$$

Donde E_f representa exergía de flujo, E_q representa exergía química y E exergía física. En ocasiones se presenta que el valor de la exergía física muy bajo en

comparación con el valor de la exergía química de cada flujo dentro del proceso expuesto al análisis exergético.

1.3.4. Exergía de flujo de calor

Es el trabajo que se puede obtener debido a corrientes de entrada o de salida de calor, que conllevan desde un estado inicial a un estado de equilibrio. Esta viene dada por diferencias entre las temperaturas inicial y final de un proceso en equilibrio y se representa por la ecuación 4, donde E_Q representa la exergía por flujo de calor, Q representa el flujo de calor T_0 la temperatura de referencia y T la temperatura de operación.

$$E_Q = Q \left(1 - \frac{T_0}{T} \right) \quad (4)$$

1.3.5. Balance exergético

El balance exergético es la integración de todas las clases de exergías presentes en el proceso en estudio, con éste se busca establecer una medida que permita determinar la eficiencia exergética del proceso y su idoneidad en su diseño [15].

$$E_d = \sum_j \left(1 - \frac{T_0}{T_j} \right) Q_j - \sum W + \sum m_e e_e - \sum m_s e_s \quad (5)$$

La ecuación 5 tiene implícito los términos de exergías de flujo, calor y trabajo empleadas en el proceso, donde E_d representa la exergía destruida.

1.3.6. Volumen de control

Se le denomina volumen de control a una región o área limitada en la cual se pueda observar la entrada y salida, tanto de materia como de energía, se toma para determinar o establecer límites dentro del balance exergético. La determinación del volumen de control depende de la metodología de análisis que se quiera llevar a cabo dentro del proceso [16].

1.3.7. Irreversibilidades

Se presentan como la causa de la destrucción de exergía, estas irreversibilidades se dan porque un sistema ni sus alrededores puedan retornar exactamente a su estado inicial sin que perjudique sus condiciones, a mayor irreversibilidad, la exergía destruida aumenta [17].

1.3.8. Eficiencia exergética

Con la utilización de las exergías se obtiene un buen criterio sobre el concepto de eficiencia energética. Esto debido a que las eficiencias aportan una medida clara respecto a la operación de los procesos, pero no tiene en cuenta la calidad de la energía que se está analizando. La eficiencia exergética se define como la relación que existe entre exergía del producto y exergía del recurso [18], donde la exergía del producto se refiere a la exergía que se obtiene después del proceso en el volumen de control y la exergía de recurso se refiere a la exergía que entra al volumen de control, este parámetro identificamos cuáles son los puntos críticos en el sistema o que requieren un nuevo planteamiento para evitar así la destrucción de exergía. La eficiencia exergética viene dada por la Ecuación 6 donde E_p representa exergía de producto y E_r representa la exergía del recurso.

$$\varepsilon = \frac{E_p}{E_r} \quad (6)$$

1.3.9. Exergía y Energía

La viabilidad de un proceso puede determinarse mediante la medición de parámetros los cuales influyen directamente sobre las especificaciones de uno u otro proceso, es allí donde se examina la exergía del proceso, es esta medida la que nos define la calidad del trabajo recuperable en un sistema.

La determinación de la exergía destruida en los trabajos realizados sobre la obtención de biodiesel nos reporta medidas aproximadas a 74.000 MJ/h de exergía destruida para la producción de biodiesel tradicional [27]. En un proceso de obtención de biodiesel a partir de aceite de higuera un valor aproximado de exergía destruida de 77.402 MJ / h y en el caso de obtención de biodiesel por catálisis heterogénea se reporta un valor de exergía destruida de 146.880,5 MJ / h [28].

METODOLOGÍA

El desarrollo de este proyecto se tomó en varias etapas, las cuales consistieron en un reconocimiento sobre el tema, seguido por la simulación del proceso de producción de Biodiesel mediante destilación reactiva, se concluyó con el análisis exergético realizado al proceso productivo.

2.1 Determinación de las propiedades fisicoquímicas de los componentes involucrados en el proceso

Debido a que los compuestos involucrados en el proceso no cuentan con información suficiente en cuanto a sus propiedades físico químicas, se empleo el método de contribución de grupos de Joback [19], el cual nos permitió determinar las propiedades de estos compuestos de forma que al ingresarlos al simulador se aceptaron los compuestos hipotéticos de forma muy acertada como se expone en el anexo 1.

2.2 Condiciones de operación proceso productivo

La planta productora de biodiesel por destilación reactiva se planteo con una capacidad de producción de 80.000 Toneladas/año [20], contando con servicios industriales como agua, energía eléctrica y vapor saturado, operando a condiciones normales de temperatura y presión ambiente de 1 atm y 25 °C, con

ayuda de equipos como bombas, intercambiadores de calor, enfriadores, reactores, torres de destilación y un equipo de destilación reactiva. El biodiesel obtenido debe cumplir los requerimientos en sus propiedades fisicoquímicas según la norma ASTM para su utilización.

2.3 SIMULACIÓN DEL PROCESO

La simulación del proceso de obtención de Biodiesel se desarrollo en el software Aspen Plus 7.1.

2.3.1 Ingreso de componentes al simulador

En primera instancia se definió la composición del aceite crudo de palma que se utilizó en la simulación, el cual correspondió al que se expone a continuación.

Tabla 1. Composición aceite crudo de palma

COMPUESTO	FRACCIÓN MÁSCICA
Ácido palmítico	0,05
Tripalmitina	0,65
Trioleina	0,30

Durante el desarrollo de este proyecto se trabajó con la composición expuesta en la Tabla 1, pero se tuvo inconvenientes con la base de datos del simulador en el momento de ingresar los compuestos que no se encontraban, de tal forma que algunos de los componentes involucrados en el proceso existían en la base de datos del simulador, los demás se determinaron por el método de Joback.

2.3.2 Simulación de la planta de producción de biodiesel mediante destilación reactiva

Los equilibrios de fases son información fundamental en el desarrollo de este proyecto, para el caso se tuvieron en cuenta modelos termodinámicos como lo son NRTL para la fase líquida debido a moléculas presentes altamente polares, para la fase vapor se empleó el modelo de Peng – Robinsón y para la destilación reactiva se empleó la ecuación de estado PC-SAFT (Statatistical Associating Fluid Theory)

La simulación se compone de tres etapas principalmente, la primera constó del pretratamiento tradicional a condiciones adecuadas de operación, de esta manera se eliminó la acidez representada por el ácido palmítico en el aceite crudo de palma. La segunda que consistió en la neutralización del catalizador presente en la esterificación y la tercera en la destilación reactiva. El proceso involucra ciclos y purificaciones de subproductos tales como el glicerol.

2.3.3 Descripción de la planta

El proceso de producción de biodiesel por medio de la destilación reactiva, consta de varias etapas que se describen a continuación.

- **Pre-tratamiento de ácidos grasos libres**

El aceite crudo de palma entró al proceso a temperatura y presión ambiente 1 atm y 25 °C para ello se utilizó intercambiadores de calor y bombas con el objetivo de elevar la presión y temperatura a 1.2 atm y 65 °C respectivamente, condiciones aptas con que la reacción de esterificación. Esta corriente se une con el alcohol fresco previamente mezclado con el alcohol recirculado, los cuales ingresaron con una relación molar aceite – etanol 1:17 [22]. Las corrientes se enviaron al reactor de esterificación de ácidos grasos presentes en el aceite crudo de palma, en este caso el ácido palmítico. La reacción se realizó en presencia del ácido sulfúrico como al 1 % w/w, con los parámetros cinéticos que se presentan en la tabla

- **Neutralización**

La neutralización se llevó a cabo en un reactor CSTR donde se eliminó el ácido sulfúrico remanente en el proceso, para ello se utilizó hidróxido de potasio en la misma relación molar del ácido sulfúrico, donde se llevó a cabo la reacción con una conversión cercana al 99% y de esta forma se previnieron posibles complicaciones y daños en equipos por motivos de corrosión.

- **Destilación reactiva**

La destilación reactiva se desarrolló en una columna radfrac, este equipo constó de 62 etapas con alimentación de aceite - etanol en las etapas 12 y 53 respectivamente, se la zona de reacción se ubicó entre las etapas 13 y 53, simultáneamente en presencia de hidróxido de sodio como catalizador. La temperatura de reacción se presentó en 65 °C. La columna exhibió una caída de presión casi despreciable entre el condensador y el rehervidor, esta operó con una relación de reflujo L/D de 1.5, donde L representa la fase líquida que retorna a la columna y D representa el destilado, la alimentación viene dada por en una relación molar aceite/etanol 1:6. Los parámetros cinéticos empleados en la reacción de transesterificación se presentan en la Tabla 2.

Tabla 2. Parámetros cinéticos reacciones químicas.

	K	E (kJ/Kmol)
Esterificación	1,27	13300
Transesterificación	9153400	60701

Fuente:[23]

2.4. ANÁLISIS EXERGÉTICO

El análisis exergético propuesto para este proyecto se realizó sobre el proceso de obtención de biodiesel mediante destilación reactiva, para ello se desarrolló la metodología del análisis exergético propuesto por varios autores [24, 25, 26].

2.4.1. Volúmenes de control

Con la simulación y descrito el proceso se planteó dividir los volúmenes de control y se realizó tomando como fronteras físicas cada uno de los equipos involucrados en el proceso como se indica en el cuadro. Esto para tener un concepto más claro en el momento de presentar los resultados.

Tabla 3 Volúmenes de control.

CANTIDAD	DESCRIPCION
8	Bombas
10	Intercambiadores de calor
1	Reactor de Esterificación
1	Reactor de Neutralización
4	Mezcladores
1	Decantador
2	Torres de destilación
1	Destilador flash
1	Destilación Reactiva

2.4.2. Ambiente estable de referencia

El estado o ambiente de referencia para este análisis se tomó como 25 °C de temperatura y 1 atm de presión, dato promedio de presión atmosférica y temperatura anual para esta región del país [27].

2.4.3 Idealizaciones para desarrollar un modelo manejable

Con el objetivo de no comprometer el análisis, se hicieron suposiciones que son relevantes para el proceso, éstas se describen a continuación

- Este análisis se restringe a que la planta de producción de Biodiesel opera en estado estacionario.
- Los efectos de la energía cinética y potencial son despreciadas en este análisis, debido a que en comparación de esta clase de energía con la energía asociada al calor o trabajo son despreciables.
- Se consideran que cada uno de los equipos opera adiabáticamente, con excepción de los reactores de esterificación, la columna de destilación reactiva y los intercambiadores de calor.

2.4.4. Análisis energético

Con el respectivo análisis, podemos obtener datos como el calor de los intercambiadores de calor y/o reactores empleados en el proceso, trabajo de las bombas, flujo de calor en las columnas de destilación, depende del equipo sobre el cual trabajamos. Según la primera ley de la termodinámica, podemos obtener un balance de masa y uno de energía como se expresa la ecuación 7 y 8.

$$\sum m_e - \sum m_s = 0 \quad (7)$$

$$\sum m_e (h_e) - \sum m_s (h_s) + Q - W = 0 \quad (8)$$

2.4.5. Calculo de exergía de flujo

Con ayuda de los datos suministrados por el análisis de la primera ley de la termodinámica, se realizaron los cálculos necesarios para obtener la exergía de flujo en el proceso, para ello debemos contar con que la exergía, se da de diferentes formas por cada volumen de control, es decir, un elemento o proceso posee exergía química que está asociada con la composición del compuesto involucrado en el proceso [28], una exergía física relacionada con la variación de su estado inicial y final y una exergía de flujo de calor y/o flujo de trabajo. Según esto, la exergía de flujo viene dada por la integración de la exergía física y la

exergía química como se representa en la ecuación 3. Con el análisis de la primera ley se pudieron obtener los datos necesarios para calcular la exergía Física, esto se puede observar con las ecuaciones 7 y 8. Las exergías de los compuestos puros se expresa en el anexo B

2.4.6. Balance exergético

Con ayuda de la exergía de producto y la exergía de recurso se calculó el valor de la exergía destruida por cada uno de los equipos y el global, con esto se pudo dar una vista más global sobre el análisis del proceso en cuestión. Para ello nos remitimos a la ecuación 5. Con lo anterior se logró determinar la exergía destruida en el proceso y con ello identificar los sumideros de energía presente en el proceso.

3. ANÁLISIS Y RESULTADOS

3.1. Simulación del proceso

La simulación del proceso de producción de Biodiesel a través de destilación reactiva se muestra a continuación.

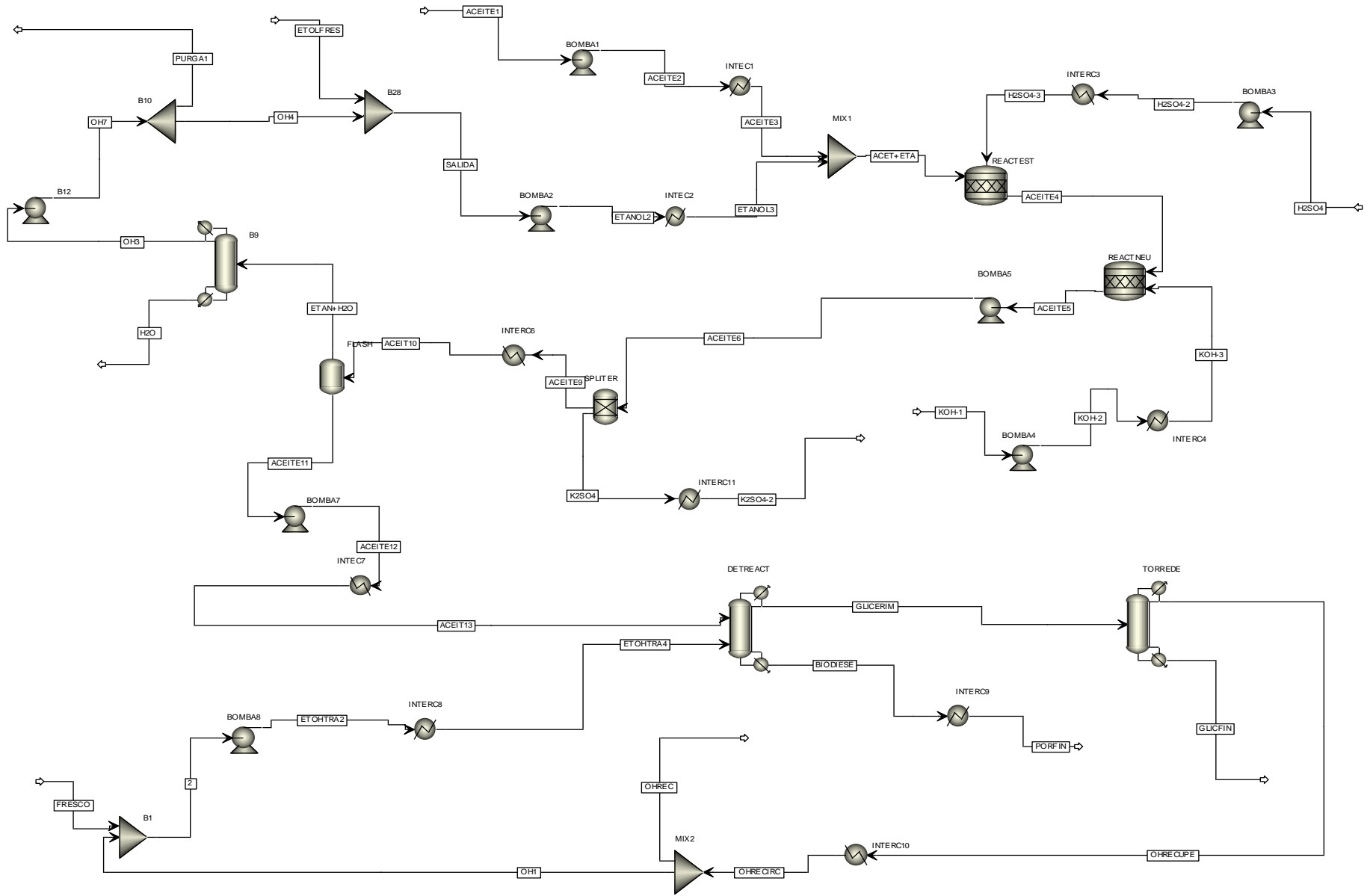


Figura 4. Proceso de obtención de Biodiesel mediante destilación reactiva.

3.2. Propiedades del Biodiesel obtenido

Como se determinó, el biodiesel obtenido a través de la destilación reactiva es apto para su utilización ya que gran proporción está conformado por los esteres que lo acreditan como combustible y cumple con algunas de las regulaciones que lo acreditan como combustible.

Tabla 4. Composición de Biodiesel obtenido.

COMPUESTO	FRACCION MASICA
TRIOLEINA	0
ETIL OLEATO	0,360
GLICEROL	0
ETIL PALMITATO	0,638

Fuente: Simulador Aspen Plus™

3.3. Especificaciones del Biodiesel obtenido

Se observó que los resultados obtenidos de la simulación nos permitió determinar que el Biodiesel se encuentra dentro de algunos de los parámetros establecidos por las normas (ASTM y EN – 1424) en las que definen un combustible vegetal.

Tabla 5. Especificación Biodiesel Simulación destilación reactiva.

PROPIEDAD	SIMULACION	ASTM	EN – 14214
mg de H ₂ O/ kg de Biodiesel	0	500	500
mg de NaOH / kg de Biodiesel	0,00	0,8	0,5
% w glicerol total	8,37 e -4	0,24	0,25
% w etanol	0	-	0,2
% w trigliceridos	8,74 e -22	-	0,2
Densidad kg/m ³	860	-	860 – 900
Viscosidad biodiesel mm ² /s	2,45	1,9 - 6,0	3,5 - 5,0
%w biodiesel	99,75	-	96,5

3.4. Condiciones de operación

Las principales corrientes involucradas en el proceso son datos obtenidos del simulador Aspen Plus 7.1. Se definieron las corrientes como se indica a continuación.

Tabla 6. Principales corrientes condiciones de operación del proceso.

CORRIENTE	FLUJO MASICO kg / h	FLUJO MOLAR kg.mol / h	TEMPERATURA K	PRESION kPa	ENTALPIA MOLAR MJ / kmol	ENTROPIA MOLAR MJ /kmol.K
ACEIT10	22200,96	293,98	483,15	101,33	-281,43	-0,35
ACEIT13	8674,92	11,1	338,15	101,33	-1744,45	-4,92
ACEITE1	10456,23	14	298,15	101,33	-1745,43	-4,79
ACEITE4	22945,55	281,98	338,15	101,33	-365,64	-0,53
ACEITE5	24292,08	305,98	338,15	91,19	-329,05	-0,43
BIODIESE	9107,1	31,1	600,49	101,33	-591,59	-2,21
ETOHTRA4	3363,04	73	338,15	111,46	-272,12	-0,33
ETOLFRES	651,34	14,14	298,15	101,33	-277,49	-0,35
FRESCO	1468,31	31,87	298,15	101,33	-277,49	-0,35
GLICFIN	977,52	10,6	470,99	101,33	-616,24	-0,52
H2O	2302,87	28,29	376,57	101,33	-401,62	-0,56

Podemos observar que de los datos suministrados por la simulación de 10.456,23 kg/h de aceite crudo de palma se obtuvieron 9.107,1 kg/h de biodiesel (31,1 kmol/h) con una pureza del 99%, obteniendo como subproducto 977,52 kg/h de glicerina con una pureza del 95 %.

3.6. EXERGÍAS POR CORRIENTES DE FLUJO

Con ayuda de la ecuación 1 y 3 se calculó la exergía química propia de cada corriente y la exergía física respectivamente, en cada uno de ellos, hecho esto se aplicó la Ecuación 2 con la se obtuvo el flujo de exergía para cada una de las corrientes involucradas en el proceso, como se indica a continuación.

Tabla 7. Exergía de principales corrientes por componentes de flujo.

CORRIENTE	MJ / kmol	MJ / kmol	MJ / kmol	MJ / h
	EXERGÍA FÍSICA	EXERGÍA QUÍMICA	EXERGÍA DE FLUJO	
ACEITE1	0	29681,21	29681,21	415536,98
ACEITE4	-1,54	2073,62	2072,08	584286,61
BIODIESE	54,46	11160,18	11214,64	348775,41
ETOHTRA4	-0,593	702,98	702,39	51274,97
ETOLFRES	0	702,99	702,99	9940,27
GLICFIN	9,125	1779,69	1788,82	18961,52
H2O	3,054	2576,56	2579,61	72977,29

3.7. EXERGÍAS POR CORRIENTES DE CALOR

Con base en la primera ley de la termodinámica se calculó el flujo de calor para cada equipo integrado en el proceso, esto nos aportó los datos necesarios para emplear la Ecuación 13 descrita anteriormente.

Posteriormente se calculó el flujo de exergía por componentes de calor con la ayuda de la Ecuación 4.

Tabla 8. Exergía por corrientes de calor.

	FLUJO DE CALOR	TEMPERATURA	TEMPERATURA	EXERGIA
	MJ / h	REFERENCIA K	K	MJ / h
INTEC1	677,857	298,15	338,15	80,184
REACTEST	58,6703	298,15	338,15	6,94
REACT NEUTRA	11381,3	298,15	338,15	1346,3
INTERC6	17661,7	298,15	483,15	6762,73
CONDE-B9	30056,2	298,15	350	4452,61
REHER-B9	15579,4	298,15	349,83	2301,527
CONDEN-DETRACT	8253,34	298,15	357,260041	1365,54
REHERV-DETRACT	10845,8	298,15	600,488	5460,72
INTERC9	6889,07	298,15	308,15	223,56

3.8. EXERGÍAS POR CORRIENTES DE POTENCIA.

Esencialmente se pudo observar que en su gran mayoría las corrientes o exergía de potencia siempre son positivas debido a que se ejerce un trabajo

sobre el sistema. En su gran mayoría viene caracterizado por el trabajo que ejercen las bombas involucradas en el proceso.

Tabla 9. Exergía por corrientes de potencia.

EQUIPO	FLUJO DE ENERGIA	EXERGIA	EQUIPO	FLUJO DE ENERGIA	EXERGIA
	MJ /h	MJ / h		MJ /h	MJ / h
BOMBA 1	30,55	30,55	B 12	0,638	0,638
BOMBA 2	5,759	5,75	BOMBA 7	2,839	2,839
BOMBA 3	0,373	0,373	BOMBA 8	0,298	0,298
BOMBA 4	0,689	0,689	BOMBA 5	2,242	2,248

El mayor índice de exergía se detectó en la bomba 1 ya que su estado inicial y final fue quien determinó tal magnitud entre las corrientes principales del proceso. Se pudo observar que el valor de la energía y la exergía es el mismo ya que el trabajo que realizan las bombas sobre el sistema se representa en su máximo valor. El valor de las exergías por trabajo o potencia no es considerable en comparación con la exergía de flujo y de calor.

3.9. Exergía destruida por equipos

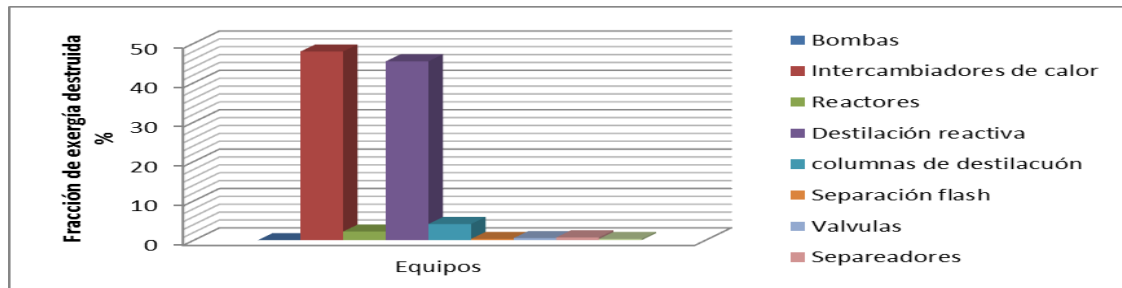


Figura 5. Fracción de exergía destruida por tipo de equipos.

La figura 5, muestra claramente que los equipos que presentaron mayor destrucción de exergía corresponden a la destilación reactiva seguida de los intercambiadores de calor. Los cuales pueden ser considerados como sumideros

de energía, también deben considerarse las torres de purificación en las cuales se observa una exergía destruida considerable.

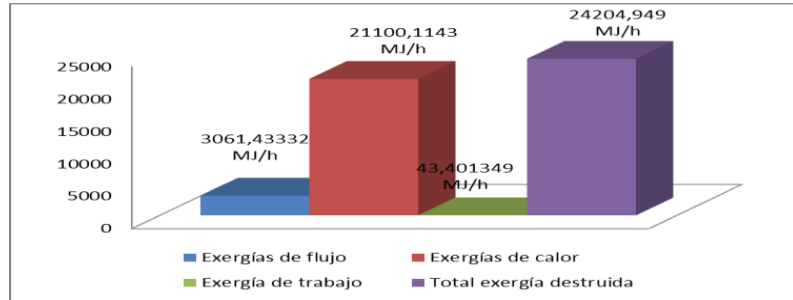


Figura 6. Tipos de exergías en el proceso

La figura 6 se pueden observar los distintos tipos de irreversibilidades presentes en el proceso de producción de biodiesel mediante destilación reactiva, de este se destaca que las exergías destruidas está representada en gran parte por las exergías por corrientes de calor aproximadamente y que seguramente se está dando en un 87% seguido por 12.6 % por exergías de flujo y un 0,17% por exergías de corrientes de trabajo. Este valor se ve representado en los flujos de calor enviados a la atmosfera, sin embargo puede plantearse nuevas metodologías dar un mejor manejo a las corrientes de calor.

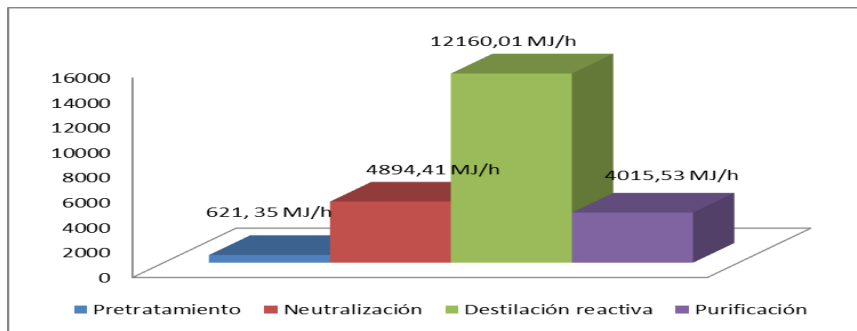


Figura 7. Exergías por etapas en el proceso

El diseño de la planta de producción permite la distribución de la exergía que se presenta en la Figura 7, donde se puede comprobar que la etapa de la destilación

reactiva es donde se están teniendo la mayor pérdida de exergía por ende es la zona del proceso que más irreversibilidades aporta al proceso global.

3.10. Balance exergético



Figura 8. Componentes de exergía en proceso de producción de biodiesel.

Las irreversibilidades presentadas para el proceso descrito en este proyecto nos mostraron una exergía destruida de 24204 MJ/h, demostrando que a pesar que las mayores irreversibilidades se presentan en la destilación reactiva, el proceso en general y la reducción de la torre de purificación de biodiesel compensa las irreversibilidades, hasta tal punto que reduce la exergía total destruida en comparación con otros procesos para su sistema de obtención.

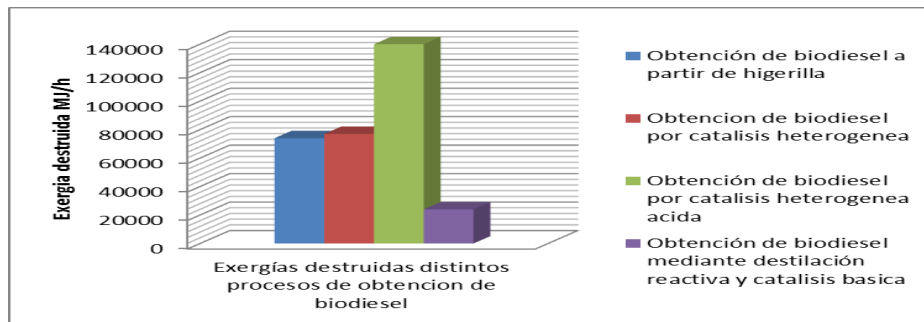


Figura 9. Comparativo exergía destruida procesos productivos de biodiesel.

Como se puede observar en la figura 9 el proceso de obtención de biodiesel mediante destilación reactiva aporta un significativo avance al campo de los biocombustibles, ya que presenta una reducción de irreversibilidades de aproximadamente el 75 % respecto a los otros procesos expuestos anteriormente.

CONCLUSIONES

- Con metodología del análisis exergético aplicada al proceso de obtención de biodiesel mediante destilación reactiva se logró determinar las etapas del proceso donde se presentan los mayores sumideros de energía, representados en gran medida por la zona donde se presenta la destilación reactiva con un aporte del 61.39 % del total de la exergía destruida dentro del proceso.
- Se calcularon irreversibilidades de aproximadamente 24.000 MJ/h para el proceso de producción de biodiesel mediante destilación reactiva, que en comparación con otros procesos de obtención de biodiesel, presenta una reducción de irreversibilidades de alrededor del 75%.
- La integración de dos procesos en uno, en este caso la destilación reactiva, indicó que es un punto de referencia para nuevos estudios debido a que en el proceso se presentan aun irreversibilidades que podrían mejorarse a través de nuevas tecnologías y opciones de proceso.
- Se determinó que aun las irreversibilidades presentadas por corrientes de calor, es un buen aspecto a tomar en la realización del proceso de obtención de biodiesel, ya que la optimización de sistemas de calentamiento y/o enfriamiento puede reducir considerablemente las irreversibilidades presentadas en este proyecto.

REFERENCIAS

- [1] BRIDGEWATER A, BRIDGEWATER G, Energías alternativas Handbook. 2008. Ediciones paraninfo. P. 113 - 115
- [2] STRATTA, José. BIOCOMBUSTIBLES: Los aceites vegetales como constituyentes principales del biodiesel. Agosto 2000, P. 1 -15.
- [3] HAZELL P y PACHAURI R, Bioenergía y agricultura: Promesas y grandes retos. Instituto internacional de investigación sobre políticas alimentarias. Waschington DC 2006. P. 1-13
- [4] GONZALEZ VELSCO Jaime, Energias renovables Editorial Reverte. Barcelona 2009 P. 280 – 287.
- [5] BENJUMEA HERNANDEZ P, AGUDELO SANTAMARIA J, RIOS L, Biodiesel: Producción, calidad y caracterización. Universidad de Antioquia. 2009 p. 20 – 21.
- [6] FORMO, M.W. Ester reactions of fatty materials. 31, 1954, J. Am.Oil Chem Soc., Vol. 11, P. 548-559.
- [7] GARCIA C., Juan y GARCIA L, Jose. Informe de Vigilancia Tecnológica biocarburantes líquidos: Biodiesel y Bioetanol. Madrid: Universidad Rey Juan Carlos, 2006. P 32 - 65.
- [8] TAYLOR, R and KRISHNA, R. Modeling Reactive distillation. 2000, Chemical Engineering Science, P. 289-295.
- [9] CARDONA, C, A., GUTIERREZ, L, F. and MATAALLANA, L. G. Biodiesel production by reactive distillation. 2005. Universidad Nacional de Antioquia.
- [10] CARDONA ALZATE, Carlos Ariel, RINCON SANTAMARIA Alejandro y Muñoz, Ismael. *Simulación de una columna de destilación reactiva para la síntesis de butilacetato*. 142, 2006, EAFIT, Vol. 42, P. 79-87.
- [11] LOZANO, M. Metodología para el Analisis Exergeticode Calderas de Vapor en Centrales Termicas. Universidad de Zaragoza. Septiembre de 1987.
- [12] SHAPIRO, H. Y MORAN M. Exergy Análisis en: Fundamentals of Engineering Thermodynamics. 5 ed. John wiley & Sons Ltd, 2006 P. 272 – 315.

- [13] ORELLANA, A. Analisis Exergetico de Bienes de un Equipo. Escuela técnica Superior de Ingenieria Industrial de Barcelona. Año 2009 P. 10-37.
- [14] SZARGUT, J et al. Exergy Analysis of thermal, Chemical and Metallurgical Processes Hemisphere. New York (1988) P. 315 – 325.
- [15] RODOREDA, M. Analisis Exergetico de una Central Termoelectrica de ciclo de vapor. Universidad de las Americas Puebla. Departamento de Fisica y Matematicas, Mexico, 2005.
- [16] DINCER Ibrahim; ROSEN marc A. Exergy: Energy, environment, and sustainable development. Primera edición. Reino Unido: Elsevier Ltd, 2007.
- [17] TALENS Laura. ; VILLALVA Gara; GABARRELL Xavier, Exergy análisis applied to biodiesel producción. Resource Conservation & Recyclin 2007. Vol. 51. P. 397 – 407.
- [18] KOTAS, T.J. Exergy method of thermal and chemical plant analisys (review paper). En: Chem. Eng. Res. Des. Vol 64, (1986).
- [19] JOBACK K.G., Reid R.C., "Estimation of Pure-Component Properties from Group-Contributions", Chem.Eng.Comm., 1987. P. 233-243, 1987.
- [20] FEDEPALMA, La Federación Nacional de Cultivadores de Palma de Aceite. Pagina web: <http://www.fedepalma.org/>
- [21] CERON SANCHEZ, Annie Alexandra, Evaluación Experimental de la producción de Biodiesel por destilación Reactiva. Universidad Nacional Manizales, 2010 P. 93.
- [22] JOBACK K.G., Reid R.C., "Estimation of Pure-Component Properties from Group-Contributions", Chem.Eng.Comm., 57, 233-243, 1987.
- [23] CERON SANCHEZ, annie Alexandra, Evaluación Experimental de la producción de Biodiesel por destilación Reactiva. Universidad Nacional Manizales, 2010 p. 98.
- [24] TALENS Laura. ; VILLALVA Gara; GABARRELL Xavier, Exergy analysis applied to Biodiesel Production. Resourse Conservation & Recycling 2007. Vol. 51. Pag 397 – 407.

[25] HEPBASLI, A.A. Key Review on Exergetic Analysis and Assesment of Renewable Energy Resourses for a Sustainable Future. En: Renewable & Sustainable Energy Reviews. Turquia. 2008 p 592.

[26] Datos climatologicos de la ciudad de Bucaramanga. <http://www.bucaramanga.gov.co/Contenido.aspx?param=9>.

[27] SIERRA RUBIO, carolina. CASAS PACHON, Jose Mauricio. Análisis exergético de una planta de producción de Biodiesel de Aceite de palma. Trabajo de grado ingeniería química. Universidad Industrial de Santander 2011.

[28] BAUTISTA URRUTIA, Lady Johana. Análisis exergético de proceso de producción de biodiesel de higuera usando catálisis ácido homogénea y etanol. Trabajo de grado Ingeniería química. Universidad Industrial de Santander.

ANEXOS

ANEXO A. DETERMINACIÓN PROPIEDADES DE LOS COMPUESTOS INVOLUCRADOS EN EL PROCESO

La simulación del proceso de producción de biodiesel mediante destilación reactiva en el programa ASPEN PLUS™ apporto datos y conclusiones relevantes para nuevos estudios que se puedan realizar sobre este proceso, pero para ello, la basa de datos del simulador no posee información de algunos compuestos sobre los cuales se opto por realizar un método de predicción de propiedades.

El método de Jouback es un método de contribución de grupos con el cual se determinaron las propiedades requeridas de los compuestos involucrados en el proceso, en el cual se presenta de la siguiente forma.

Tabla E.1 Contribuciones de grupo

Grupo	T_c	P_c	V_c	T_b	T_m	Forma H	G forma	H fusión	H vap
-CH ₃	0,0141	-0,0012	65	23,58	-5,1	-76,45	-43,96	0,908	2,373
-CH ₂ -	0,0189	0	56	22,88	11,27	-20,64	8,42	2,59	2,226
>CH-	0,0164	0,002	41	21,74	12,64	29,89	58,36	0,749	1,691
>C<	0,0067	0,0043	27	18,25	46,43	82,23	116,02	-1,46	0,636
=CH-	0,0129	-0,0006	46	24,96	8,73	37,97	48,53	2,691	2,205
=C<	0,0117	0,0011	38	24,14	11,14	83,99	92,36	3,063	2,138
=C=	0,0026	0,0028	36	26,15	17,78	142,14	136,7	4,72	2,661
≡CH	0,0027	-0,0008	46	9,2	-11,18	79,3	77,71	2,322	1,155
≡C-	0,002	0,0016	37	27,38	64,32	115,51	109,82	4,151	3,302
-CH ₂ -	0,0100	0,0025	48	27,15	7,75	-26,8	-3,68	0,49	2,398
>CH-	0,0122	0,0004	38	21,78	19,88	8,67	40,99	3,243	1,942
>C<	0,0042	0,0061	27	21,32	60,15	79,72	87,88	-1,373	0,644
=CH-	0,0082	0,0011	41	26,73	8,13	2,09	11,3	1,101	2,544
=C<	0,0143	0,0008	32	31,01	37,02	46,43	54,05	2,394	3,059
-F	0,0111	-0,0057	27	-0,03	-15,78	-251,92	-247,19	1,398	-0,67
-Cl	0,0105	-0,0049	58	38,13	13,55	-71,55	-64,31	2,515	4,532
-Br	0,0133	0,0057	71	66,86	43,43	-29,48	-38,06	3,603	6,582
-I	0,0068	-0,0034	97	93,84	41,69	21,06	5,74	2,724	9,52
-OH	0,0741	0,0112	28	92,88	44,45	-208,04	-189,2	2,406	16,826
-OH	0,024	0,0184	-25	76,34	82,83	-221,65	-197,37	4,49	12,499

-O-	0,0168	0,0015	18	22,42	22,23	-132,22	-105	1,188	2,41
-O-	0,0098	0,0048	13	31,22	23,05	-138,16	-98,22	5,879	4,682
> C = O	0,038	0,0031	62	76,75	61,2	-133,22	-120,5	4,189	8,972
> C = O	0,0284	0,0028	55	94,97	75,97	-164,5	-126,27	0.	6,645
O = CH	0,0379	0,003	82	72,24	36,9	-162,03	-143,48	3,197	9,093
-COOH	0,0791	0,0077	89	169,09	155,5	-426,72	-387,87	11,051	19,537
-COO-	0,0481	0,0005	82	81,1	53,6	-337,92	-301,95	6,959	9,633
-NH₂	0,0243	0,0109	38	73,23	66,89	-22,02	14,07	3,515	10,788
> NH	0,0295	0,0077	35	50,17	52,66	53,47	89,39	5,099	6,436
> NH	0,013	0,0114	29	52,82	101,51	31,65	75,61	7,49	6,93
> N-	0,0169	0,0074	9	11,74	48,84	123,34	163,16	4,703	1,896
-N =	0,0085	0,0076	34	57,55	68,4	93,7	119,66	3,649	6,528
-CN	0,0496	-0,0101	91	125,66	59,89	88,43	89,22	2,414	12,851
-NO₂	0,0437	0,0064	91	152,54	127,24	-66,57	-16,83	9,679	16,738
-SH	0,0031	0,0084	63	63,56	20,09	-17,33	-22,99	2,36	6,884
-S-	0,0019	0,0051	38	52,1	79,93	39,1	27,76	1,557	5,984

Fuente: [22]

Con base en la estructura molecular del compuesto en estudio y con ayuda de la ecuación E.1. se calculó la temperatura de ebullición.

$$T_b = 198 + \sum T_{b,i} \quad \text{E.1.}$$

Donde T_b es la temperatura de ebullición y $T_{b,i}$ equivale a la temperatura de ebullición de la contribución de cada grupo.

A partir de allí se calculó la temperatura de fusión con base en la ecuación E.2. se calculó la temperatura de fusión de los componentes en estudio.

$$T_m = 122.5 + \sum T_{m,i} \quad \text{E.2.}$$

Donde T_m es la temperatura de fusión del compuesto y $T_{m,i}$ es la temperatura de fusión de la contribución de cada grupo.

La ecuación E.3. permitió determinar la temperatura crítica del compuesto en estudio.

$$T_c = T_b \left[0.584 + 0.965 \sum T_{c,i} - \left(\sum T_{c,i} \right)^2 \right]^{-1} \quad \text{E.3.}$$

Donde T_c es la temperatura crítica del compuesto, T_b la temperatura de ebullición y $T_{c,i}$ es la temperatura crítica de cada una de las contribuciones de grupo.

La presión crítica se calculó empleando la ecuación E.4 donde P_c representa la presión crítica del compuesto, N_A equivale al número de átomos presentes en la molécula y $P_{c,i}$ la presión crítica de cada una de las contribuciones de grupo.

$$P_c = \left[0.113 + 0.0032 * N_A - \sum P_{c,i} \right]^{-2} \quad \text{E.4.}$$

El volumen crítico para el compuesto se halló con la ecuación E.5 Donde V_c representa el volumen crítico del compuesto y $V_{c,i}$,

$$V_c = 17.5 + \sum V_{c,i} \quad \text{E.5}$$

El valor de la entalpia de formación se determinó mediante la ecuación E.6. $H_{\text{formation}}$ representa la entalpia de formación del compuesto en estudio y $H_{\text{form},i}$ representa la entalpia de formación de los grupos presentes en el compuesto.

$$H_{\text{formation}} = 68.29 + \sum H_{\text{form},i} \quad \text{E.6}$$

Por último la energía de Gibbs de formación se calculó mediante la ecuación E.7 en el cual $G_{\text{formation}}$ representa la energía de Gibbs de formación y $G_{\text{form},i}$ representa la energía de Gibbs de los grupos presentes en el compuesto.

$$G_{\text{formation}} = 53.88 + \sum G_{\text{form},i} \quad \text{E.7}$$

Tabla E.2. Propiedades componentes método de Jouback.

	T_c	P_c	V_c	T_b	T_m	$H_{\text{formation}}$	$G_{\text{formation}}$
ACIDO PALMITICO	887,3441	14,08	955,5	710,99	430,68	-723840	-172150
TRIPALMITINA	1914,98	3,798	2403,15	1311,7	663,82	-1846690	-375450
TRIOLEINA	3784,224	2,344	3198,5	1668,52	816,26	-1855160	-58430
ETIL PALMITATO	834,99	11,81	1069,5	669,46	334,95	-732130	-33850
ETIL OLEATO	890,96	10,534	1161,5	719,38	352,41	-656190	63210

ANEXO B. CONDICIONES DE OPERACIÓN PROCESO DE OBTENCIÓN DE BIODIESEL MEDIANTE DESTILACION REACTIVA.

El proceso de obtención de biodiesel se desarrolló para una capacidad de producción de 80.000 Toneladas / año en el cual las condiciones de operación del proceso se mencionan a continuación.

Tabla B.1. Condiciones de operación corrientes del proceso.

CORRIENTE	FLUJO MASICO kg / h	FLUJO MOLAR kgmol/h	TEMPERATURA K	PRESION kPa	ENTALPIA MOLAR MJ/kmol	ENTROPIA MOLAR MJ/kmol.K
2	3363,04	73	321,27	101,33	-274,46	-0,34
ACEIT10	22200,96	293,98	483,15	101,33	-281,43	-0,35
ACEIT13	8674,92	11,1	338,15	101,33	-1744,45	-4,92
ACEITE1	10456,23	14	298,15	101,33	-1745,43	-4,79
ACEITE11	8674,92	11,1	483,15	91,19	-1512,09	-4,35
ACEITE12	8674,92	11,1	483,29	111,46	-1511,83	-4,35
ACEITE2	10456,23	14	299,97	283,71	-1743,24	-4,79
ACEITE3	10456,23	14	338,15	273,58	-1694,83	-4,63

ACEITE4	22945,55	281,98	338,15	101,33	-365,64	-0,53
ACEITE5	24292,08	305,98	338,15	91,19	-329,05	-0,43
ACEITE6	24292,08	305,98	338,44	111,46	-329,04	-0,43
ACEITE9	22200,96	293,98	338,44	111,46	-341,51	-0,51
ACET+ETA	21768,59	269,98	338,15	265	-346,57	-0,54
BIODIESE	9107,1	31,1	600,49	101,33	-591,59	-2,21
ETAN+H2O	13526,04	282,88	483,15	91,19	-233,1	-0,19
ETANOL2	11312,36	255,98	347,17	283,71	-271,57	-0,31
ETANOL3	11312,36	255,98	338,15	273,58	-272,83	-0,32
ETOHTRA2	3363,04	73	321,3	121,59	-274,46	-0,34
ETOHTRA4	3363,04	73	338,15	111,46	-272,12	-0,33
ETOLFRES	651,34	14,14	298,15	101,33	-277,49	-0,35
FRESCO	1468,31	31,87	298,15	101,33	-277,49	-0,35
GLICERIM	2930,86	53	357,02	101,33	-344,1	-0,37
GLICFIN	977,52	10,6	470,99	101,33	-616,24	-0,52
H2O	2302,87	28,29	376,57	101,33	-401,62	-0,56
H2SO4	1176,95	12	298,15	101,33	-793,36	-0,33
H2SO4-2	1176,95	12	298,52	273,58	-793,33	-0,33
H2SO4-3	1176,95	12	338,15	265	-789,87	-0,33
K2SO4	2091,12	12	338,44	111,46	-23,66	1,44
K2SO4-2	2091,12	12	299,15	101,33	-29,02	1,41
KOH-1	1346,54	24	298,15	101,33	-375,3	-0,04
KOH-2	1346,54	24	298,74	131,72	-375,27	-0,04
KOH-3	1346,54	24	338,15	101,33	-373,32	-0,04
OH1	1894,73	41,13	338,15	101,33	-272,12	-0,33
OH3	11223,17	254,59	349,83	91,19	-271,23	-0,31
OH4	10662,01	241,86	349,85	111,46	-271,23	-0,31
OH7	11223,17	254,59	349,85	111,46	-271,23	-0,31
OHREC	58,6	1,27	338,15	101,33	-272,12	-0,33
OHRECIRC	1953,33	42,4	338,15	101,33	-272,12	-0,33
OHRECUPE	1953,33	42,4	348,81	91,19	-270,57	-0,33
PORFIN	9107,1	31,1	308,15	91,19	-813,11	-2,76
PURGA1	561,16	12,73	349,85	111,46	-271,23	-0,31
SALIDA	11312,36	255,98	347,11	101,33	-271,59	-0,31

Fuente: Aspen Plus™

ANEXO C. ANÁLISIS EXERGÉTICO

El análisis exergético realizado por el método propuesto por Rododera [15], se expresa a continuación.

Tabla C.1. Exergia de flujo proceso de obtención de biodiesel

CORRIENTE	MJ/kmol EXERGIA FISICA	MJ/kmol EXERGIA QUIMICA	MJ/kmol EXERGIA DE FLUJO	MJ / h
2	0,0485	702,98	703,038	51321,80
ACEIT10	13,653	1984,57	1998,23	587440,14
ACEIT13	4,746	19759,24	19763,99	219380,34
ACEITE1	0	29681,21	29681,21	415536,98
ACEITE11	67,1605	31032,706	31099,86	345208,52
ACEITE12	67,4205	31032,706	31100,12	345211,40
ACEITE2	2,19	29681,21	29683,40	415567,63
ACEITE3	2,896	29681,21	29684,10	415577,51
ACEITE4	-1,5445	2073,62	2072,085	584286,61
ACEITE5	-1,7745	1905,83	1904,05	582603,05
ACEITE6	-1,7645	1905,83	1904,06	582606,11
ACEITE9	1,277	1983,311	1984,58	583429,36
ACET+ETA	1,597	2160,059	2161,65	583604,08
BIODIESE	54,463	11160,18	11214,64	348775,41
ETAN+H2O	8,1345	845,065	853,19	241353,13
ETANOL2	0,507	655,40	655,91	167901,31
ETANOL3	2,2285	655,408	657,63	168341,98
ETOHTRA2	0,0485	702,989	703,038	51321,80
ETOHTRA4	-0,593	702,989	702,39	51274,97
ETOLFRES	0	702,99	702,99	9940,27
FRESCO	0	702,99	702,9	22404,29
GLICERIM	-0,0145	917,176	917,16	48609,590
GLICFIN	9,125	1779,69	1788,82	18961,523
H2O	3,054	2576,56	2579,61	72977,29
H2SO4	0	139,75	139,75	1677
H2SO4-2	0,03	139,75	139,78	1677,36
H2SO4-3	3,49	139,75	143,24	1718,88
K2SO4	-3,4445	18,13	14,6855	176,226
K2SO4-2	0,14	18,13	18,27	219,24
KOH-1	0	77,43	77,43	1858,32

KOH-2	0,03	77,43	77,46	1859,04
KOH-3	1,98	77,43	79,41	1905,84
OH1	-0,593	702,9	702,39	28889,57
OH3	0,877	652,645	653,52	166380,35
OH4	0,877	652,645	653,522	158061,01
OH7	0,877	652,64	653,52	166380,35
OHREC	-0,593	702,98	702,39	892,041
OHRECIRC	-0,593	702,98	702,394	29781,541
OHRECUPE	0,957	702,987	703,944	29847,26
PORFIN	-3,0745	11160,18	11157,10	346986,00
PURGA1	0,877	652,645	653,52	8319,34
SALIDA	0,487	655,40	655,89	167896,19

Tabla C.2 Flujos de exergía por corrientes de trabajo

	FLUJO DE ENERGIA	EXERGIA
	MJ/ h	MJ/ h
BOMBA 1	30,55	30,55
BOMBA 2	5,759	5,75
BOMBA 3	0,373	0,37
BOMBA 4	0,689	0,68
B 12	0,638	0,638
BOMBA 7	2,83	2,83
BOMBA 8	0,29	0,29
BOMBA 5	2,24	2,24

Fuente: Aspen Plus™

Tabla C.3 Flujos de exergía por corrientes de calor

FLUJOS DE EXERGIA POR CORRIENTES DE CALOR				
	FLUJO DE CALOR	TEMPERATURA	TEMPERATURA	EXERGIA QUIMICA
	MJ/ h	REFERENCIA K	K	MJ / h
INTEC1	677,857	298,15	338,15	80,18
INTEC2	323,314	298,15	338,15	38,24
REACTEST	58,6703	298,15	338,15	6,940
INTERC3	41,493	298,15	338,15	4,90
REACT NEUTRA	11381,3	298,15	338,15	1346,30
INTERC4	46,7528	298,15	338,15	5,530
INTERC11	64,4107	298,15	299,15	0,215
INTERC6	17661,7	298,15	483,15	6762,73
FLASH	12,1518	298,15	483,15	4,65
CONDE-B9	30056,2	298,15	350	4452,61

REHER-B9	15579,4	298,15	349,83	2301,527
INTERC7	2582,16	298,15	338,15	305,445
CONDEN-DETRACT	8253,34	298,15	357,260041	1365,546
REHERV-DETRACT	10845,8	298,15	600,488	5460,72
CONDEN-TORREDE	5037,93	298,15	338,15	595,94
REHERVI-TORREDE	5270,8	298,15	338,15	623,48
INTERC9	6889,07	298,15	308,15	223,56
INTERC10	65,5197	298,15	338,15	7,750
INTERC8	170,989	298,15	338,15	20,226
CONDE TORRE D	5037,93421	298,15	348	721,66
REHER TORRE D	5270,7979	298,15	470	1927,205

Tabal C.2 Exergia de producto y Exergia de recurso.

	EXERGIA DE RECURSO MJ/ h	EXERGIA DE PRODUCTO MJ/ h
BOMBA 2	415567,54	415567,63
BOMBA 2	167901,95	167901,31
BOMBA 3	1677,37	1677,36
BOMBA 4	1859,00	1859,04
B 12	166380,99	166380,35
BOMBA 7	345211,36	345211,40
BOMBA 8	51322,099	51321,80
BOMBA 5	582605,29	582606,11
INTEC1	415647,81	415577,51
INTEC2	167901,31	168380,23
REACTEST	585322,96	584293,55
INTERC3	1682,268	1718,88
REACT NEUTRA	587538,76	582603,0503
INTERC4	1864,570	1905,84
INTERC11	176,226	219,455
INTERC6	590192,095	587440,14
FLASH	587444,797	586561,66
B9	248008,665	239357,64
INTERC7	345211,408	219685,79
DETRACT	276116,03	398750,55
TORREDE	51258,46	48808,784
INTERC9	348775,41	347209,565
INTERC10	29847,26	29789,29
INTERC8	51321,800	51295,197

Tabla 8. Exergía química sustancias puras empleadas en la simulación.

COMPUESTO	MJ/kmol	COMPUESTO	MJ/kmol
OOO	35.450,67	H2O	0,77
EO	11.944,27	APALMITI	10.088,51
ETANOL	702,99	H2SO4	139,75
GLICEROL	1726,82	KOH	77,43
PPP	32.002,17	K2SO4	18,13
EP	103.794,77	-	-