



INSTITUTO TECNOLÓGICO DE CELAYA

DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA

DISEÑO Y OPTIMIZACIÓN DE SISTEMAS REACTIVOS TÉRMICAMENTE ACOPLADOS PARA LA PRODUCCIÓN DE BIODIESEL POR EL MÉTODO SUPERCRÍTICO

POR

M.I.Q. FERNANDO ISRAEL GÓMEZ CASTRO

TESIS PRESENTADA AL DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA
QUÍMICA COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL
GRADO DE:

DOCTOR EN CIENCIAS EN INGENIERÍA QUÍMICA

CELAYA, GUANAJUATO

DICIEMBRE DE 2010

Dedicatoria

A Judith

A mis padres

Agradecimientos

A mis padres, Fernando y Estela, por su apoyo incondicional, en especial durante los momentos más difíciles. Por enseñarme a nunca rendirme y a siempre dar lo mejor de mí. **A mis hermanos,** por todas las sonrisas que hemos compartido, por darme aliento cuando más lo he necesitado. **A toda mi familia.**

Al director de mi tesis, Dr. Vicente Rico Ramírez, por aceptarme dentro de su grupo de investigación, por todas las enseñanzas y el apoyo a lo largo de estos años, por sus consejos y su guía, sin los cuales el desarrollo de este trabajo no hubiera sido posible. Por llevarme a crecer tanto profesional como personalmente.

Al Dr. Juan Gabriel Segovia Hernández, por su valiosa asesoría, por compartir su experiencia y sus ideas, por impulsarme desde el comienzo a llegar a esta instancia.

A Judith, por permanecer a mi lado tanto en los buenos momentos como en los malos, por estar ahí cuando más lo necesito para hacerme ver que aún existen razones para levantarme y seguir adelante. Por tu infinita paciencia para mi persona.

Al Dr. Mahmoud M. El-Halwagi, por su amable recibimiento en su grupo y por sus aportaciones a este proyecto. **Al Dr. Salvador Hernández**

Castro, por compartir conmigo su experiencia. **A la Dra. Claudia Gutiérrez Antonio**, por sus consejos y apoyo.

A mis maestros, por cada conocimiento que han compartido conmigo, por llevarme hasta donde estoy ahora. **A mis amigos**, por seguir a mi lado a pesar de la distancia, por creer en mí. A todas las personas especiales que han llegado a mi vida a través de los años, gracias.

Resumen

“Diseño y Optimización de Sistemas Reactivos Térmicamente Acoplados para la Producción de Biodiesel por el Método Supercrítico”

Presenta: M.I.Q. Fernando Israel Gómez Castro

Director de la tesis: Dr. Vicente Rico Ramírez

Co-director: Dr. Juan Gabriel Segovia Hernández

En este trabajo se propone el uso de sistemas de destilación reactiva con acoplamiento térmico como una estrategia para la reducción del consumo de energía y los costos de producción en el proceso de obtención de biodiesel en dos pasos con metanol a condiciones supercríticas, también conocido como proceso Saka-Dadan. Se lleva a cabo el análisis del proceso utilizando una columna de destilación reactiva con salida lateral, una columna Petlyuk reactiva y una secuencia térmicamente acoplada directa reactiva como sustitutos del reactor de esterificación y la subsecuente separación presentes en el proceso convencional. Por otra parte, se propone una metodología de diseño y optimización para los sistemas térmicamente acoplados con reacción química, basando el diseño en el método corto de Fenske-Underwood-Gilliland para el cálculo de la relación de reflujo y el número de etapas, así como la ecuación de Kirkbride para la determinación de la ubicación de los flujos de interconexión en la columna Petlyuk reactiva. Para llevar a cabo la optimización de los sistemas, el conjunto de ecuaciones que lo modela ha sido planteado como un problema de programación no lineal (NLP) y resuelto. Asimismo, se lleva a cabo un análisis de emisiones de contaminantes a la atmósfera con el fin de establecer el impacto

ambiental del proceso a condiciones supercríticas y los potenciales beneficios del uso de sistemas reactivos con acoplamiento térmico en cuanto a la reducción de dichas emisiones.

Se ha determinado que el uso de sistemas reactivos con acoplamiento térmico presenta beneficios como la reducción del consumo de energía, así como los costos de operación, en el proceso de producción de biodiesel con metanol supercrítico. Por otra parte, la estrategia de diseño y optimización propuesta permite obtener diseños con un potencial bajo consumo de energía, mostrando una alta sensibilidad a la variación en los parámetros de diseño de las columnas. Asimismo, los distintos procesos bajo consideración presentan una reducción importante en cuanto a las emisiones de contaminantes con respecto al proceso supercrítico convencional, mientras que con respecto al proceso catalítico convencional las emisiones resultan menores o solo ligeramente mayores cuando se considera el reciclo del metanol en exceso.

Índice

Resumen	i
Índice	iii
Lista de Figuras	viii
Lista de Tablas	xiv
Capítulo 1: Introducción	1
1.1. Fuentes renovables de energía.....	1
1.2. Procesos convencionales para la producción de biodiesel.....	4
1.3. La intensificación de procesos.....	6
1.3.1. Sistemas combinados de destilación-reacción como alternativas de intensificación.....	7
1.4. Objetivos.....	8
1.5. Organización de la tesis.....	9
Capítulo 2: Antecedentes	10
2.1. Producción de biodiesel por medio de tecnología supercrítica.....	10
2.2. Sistemas térmicamente acoplados.....	14
2.3. Diseño de sistemas de destilación reactiva.....	17
2.4. Sumario.....	23
Capítulo 3: Índices de Desempeño	25
3.1. Eficiencia termodinámica.....	25
3.1.1. Trabajo mínimo de separación.....	26
3.1.2. Consumo de trabajo neto y eficiencia termodinámica.....	28

3.2. Emisiones de dióxido de carbono.....	30
3.3. Cálculo de costos de proceso.....	32
3.3.1. Método de Guthrie: Cálculo de costo de equipos.....	32
3.3.2. Cálculo de costo de servicios.....	36
Capítulo 4: El Proceso Saka-Dadan.....	38
4.1. Introducción.....	38
4.2. El proceso Saka-Dadan.....	39
4.3. Intensificación del proceso Saka-Dadan.....	42
Capítulo 5: Metodología.....	44
5.1. Introducción.....	44
5.2. Simulación del proceso.....	44
5.2.1. Reacción en equilibrio químico.....	45
5.2.1.1. Proceso Saka-Dadan.....	45
5.2.1.2. Proceso de destilación reactiva.....	47
5.2.1.3. Destilación reactiva con acoplamiento térmico.....	49
5.2.2. Reacción con modelo cinético.....	51
5.2.2.1. Proceso Saka-Dadan.....	52
5.2.2.2. Proceso de destilación reactiva.....	54
5.2.2.3. Destilación reactiva con acoplamiento térmico.....	55
5.2.3. Cálculo de los índices de desempeño.....	57
5.2.3.1. Eficiencia termodinámica.....	57
5.2.3.2. Emisiones de dióxido de carbono.....	59
5.2.3.3. Análisis económico.....	60
5.3. Desarrollo del método de diseño.....	62
5.4. Diseño y optimización de los sistemas reactivos térmicamente acoplados.....	68
5.4.1. Equilibrio líquido-vapor.....	68
5.4.2. Balances de materia.....	71
5.4.2.1. Columna Petlyuk reactiva.....	75

5.4.2.2. Secuencia directa térmicamente acoplada reactiva.....	76
5.4.2.3. Cálculo del consumo de energía en el condensador.....	76
5.4.3. Ecuaciones de diseño.....	77
5.4.3.1. Columna Petlyuk reactiva.....	77
5.4.3.2. Secuencia directa térmicamente acoplada reactiva.....	82
5.4.4. Balances de energía.....	84
5.4.4.1. Columna Petlyuk reactiva.....	85
5.4.4.2. Secuencia directa térmicamente acoplada reactiva.....	87
5.4.5. Planteamiento del modelo y su optimización.....	88
5.4.5.1. Método 1.....	90
5.4.5.2. Método 2.....	93
5.5. Análisis de ciclo de vida.....	96
Capítulo 6: Resultados.....	100
6.1. Simulación del proceso.....	100
6.1.1. Reacción en equilibrio químico.....	100
6.1.1.1. Proceso Saka-Dadan.....	100
6.1.1.2. Proceso de destilación reactiva.....	103
6.1.1.3. Destilación reactiva con acoplamiento térmico.....	105
6.1.2. Reacción con modelo cinético.....	108
6.1.2.1. Proceso Saka-Dadan.....	110
6.1.2.2. Proceso de destilación reactiva.....	111
6.1.2.3. Destilación reactiva con acoplamiento térmico.....	115
6.1.3. Cálculo de los índices de desempeño.....	126
6.2. Valoración del método de diseño.....	128
6.3. Diseño y optimización de los sistemas reactivos térmicamente acoplados.....	132
6.4. Análisis de ciclo de vida.....	156
Capítulo 7: Conclusiones y trabajo futuro.....	159
7.1. Conclusiones.....	159

7.1.1. Intensificación del proceso Saka-Dadan.....	159
7.1.2. Metodología de diseño y optimización para sistemas reactivos con acoplamiento térmico.....	160
7.1.3. Análisis de ciclo de vida.....	163
7.2. Trabajo futuro.....	164
Referencias bibliográficas.....	166
Apéndice A: Factores para el cálculo de costos de equipo.....	179
A.1. Intercambiadores de calor.....	179
A.2. Recipientes de proceso e internos.....	181
A.3. Bombas.....	183
A.4. Equipo de recuperación de potencia.....	183
Apéndice B: Ajuste de propiedades físicas.....	186
B.1. Introducción.....	186
B.2. Tipos de curvas.....	187
B.3. Parámetros ajustables.....	188
Apéndice C: El resolutor CONOPT.....	193
C.1. Características de CONOPT.....	193
C.2. El algoritmo CONOPT.....	194
C.2.1. Inicialización.....	195
C.2.2. Búsqueda de una solución factible.....	196
C.2.3. Optimización.....	197
Apéndice D: Nomenclatura usada en los programas.....	199
D.1. Columna Petlyuk reactiva.....	199
D.2. Secuencia térmicamente acoplada directa reactiva.....	206

Apéndice E: Emisiones de contaminantes.....	212
Apéndice F: Productos de la tesis.....	227
F.1. Artículos publicados.....	227
F.2. Trabajos en congresos internacionales.....	227
F.3. Trabajos en congresos nacionales.....	228

Lista de Figuras

Figura 1.1. Reservas de petróleo a nivel mundial de acuerdo con la ASPO.....	2
Figura 1.2. Producción de crudo equivalente en México.....	3
Figura 1.3. Emisiones promedio de biodiesel con respecto al diesel de petróleo...	4
Figura 1.4. Producción de biodiesel en la Unión Europea.....	5
Figura 2.1. Proceso Saka-Dadan para la producción de biodiesel.....	12
Figura 2.2. Secuencias de destilación térmicamente acopladas.....	16
Figura 2.3. Columna de pared divisoria.....	17
Figura 2.4. Número de columnas de pared divisoria construidas a través de los años.....	18
Figura 3.1. Proceso general de separación.....	26
Figura 3.2. Máquina térmica reversible.....	29
Figura 4.1. Pasos de la reacción de hidrólisis de triglicéridos.....	40
Figura 4.2. Reacciones globales involucradas en la producción de biodiesel por el método Saka-Dadan.....	41
Figura 4.3. Diagrama simplificado del proceso Saka-Dadan.....	41
Figura 4.4. Diagrama simplificado del proceso Saka-Dadan con destilación reactiva.....	43
Figura 5.1. Diagrama de la simulación del proceso de producción de biodiesel por el método Saka-Dadan con equilibrio.....	48
Figura 5.2. Diagrama de la simulación del proceso de producción de biodiesel por el método Saka-Dadan usando destilación reactiva con equilibrio.....	49
Figura 5.3. Diseño de la columna Petlyuk reactiva por rearrreglo de etapas de la columna reactiva.....	50
Figura 5.4. Diagrama de la simulación del proceso de producción de biodiesel por el método Saka-Dadan usando un sistema Petlyuk reactivo con equilibrio.....	51
Figura 5.5. Diagrama de la simulación del proceso de producción de biodiesel por el método Saka-Dadan con un modelo cinético de primer orden.....	53

Figura 5.6. Diagrama de la simulación del proceso de producción de biodiesel por el método Saka-Dadan usando destilación reactiva con un modelo cinético de primer orden.....	54
Figura 5.7. Diagrama de la simulación del proceso de producción de biodiesel por el método Saka-Dadan usando una columna Petlyuk reactiva con un modelo cinético de primer orden.....	55
Figura 5.8. Diseño de la secuencia directa térmicamente acoplada reactiva por rearrreglo de etapas de la columna reactiva.....	56
Figura 5.9. Diagrama de la simulación del proceso de producción de biodiesel por el método Saka-Dadan usando una secuencia directa térmicamente acoplada reactiva con un modelo cinético de primer orden.....	56
Figura 5.10. Algoritmo para el cálculo del equilibrio líquido-vapor cuando se conoce la composición en la fase líquida.....	72
Figura 5.11. Algoritmo para el cálculo del equilibrio líquido-vapor cuando se conoce la composición en la fase vapor.....	73
Figura 5.12. Distribución de secciones en los sistemas térmicamente acoplados reactivos, (a) Columna Petlyuk reactiva, (b) Secuencia directa térmicamente acoplada reactiva.....	74
Figura 5.13. Diagrama detallado de la columna Petlyuk reactiva.....	78
Figura 5.14. Distribución de las etapas en la columna Petlyuk reactiva.....	81
Figura 5.15. Diagrama detallado de la secuencia directa térmicamente acoplada reactiva.....	82
Figura 5.16. Distribución de las etapas en la secuencia directa térmicamente acoplada reactiva.....	85
Figura 5.17. Métodos de solución (a) Método 1, (b) Método 2.....	89
Figura 6.1. Perfil de composiciones en fase líquida para la columna de destilación reactiva de 40 etapas (%masa).....	104
Figura 6.2. Curvas de optimización para la columna Petlyuk reactiva (a) $FV2 = 106$ kmol/h, (b) $FV2 = 109$ kmol/h, (c) $FV2 = 111$ kmol/h.....	106
Figura 6.3. Diagrama de Arrhenius para la reacción de esterificación.....	109

Figura 6.4. Comparación de la conversión obtenida de la simulación con los datos reportados por Minami y Saka (2006).....	110
Figura 6.5. Perfiles de composición para la columna de destilación reactiva.....	113
Figura 6.6. Avance de la reacción en la columna de destilación reactiva.....	114
Figura 6.7. Constante de equilibrio de fases en la columna de destilación reactiva.	114
Figura 6.8. Curvas de optimización para la columna Petlyuk reactiva (a) FV2 = 29 kmol/h, (b) FV2 = 32 kmol/h, (c) FV2 = 34 kmol/h.....	116
Figura 6.9. Perfiles de composición para el prefraccionador del sistema Petlyuk reactivo.....	117
Figura 6.10. Perfiles de composición para la columna principal del sistema Petlyuk reactivo.....	117
Figura 6.11. Avance de la reacción en la columna principal del sistema Petlyuk reactivo.....	118
Figura 6.12. Constante de equilibrio de fases en el prefraccionador del sistema Petlyuk reactivo.....	118
Figura 6.13. Constante de equilibrio de fases en la columna principal del sistema Petlyuk reactivo.....	119
Figura 6.14. Perfiles de composición para la columna principal del sistema RTCDS.....	120
Figura 6.15. Perfiles de composición para el rectificador lateral del sistema RTCDS.....	120
Figura 6.16. Avance de la reacción en la columna principal del sistema RTCDS..	121
Figura 6.17. Constante de equilibrio de fases en la columna principal del sistema RTCDS.....	121
Figura 6.18. Constante de equilibrio de fases en el rectificador lateral del sistema RTCDS.....	122
Figura 6.19. Perfiles de temperatura para los sistemas intensificados.....	122
Figura 6.20. Variación de la ecuación de Underwood con el valor de la raíz θ_1	135
Figura 6.21. Variación de la ecuación de Underwood con el valor de la raíz θ_2	135

Figura 6.22. Variación de la ecuación de Underwood con el valor de la raíz θ_3	136
Figura 6.23. Variación de la ecuación de Underwood con el valor de la raíz θ_4	136
Figura 6.24. Esquema alternativo al RTCDS.....	140
Figura 6.25. Efecto de la posición de la corriente lateral sobre la carga térmica, columna Petlyuk reactiva.....	141
Figura 6.26. Efecto del número de etapas reactivas y no reactivas sobre la carga térmica, columna Petlyuk reactiva.....	141
Figura 6.27. Efecto de los flujos de interconexión sobre la carga térmica, diseño por método 1.....	142
Figura 6.28. Efecto de los flujos de interconexión sobre la carga térmica, diseño por método 2.....	143
Figura 6.29. Efecto de la posición del flujo de interconexión sobre la carga térmica, RTCDS.....	143
Figura 6.30. Efecto del número de etapas reactivas y no reactivas sobre la carga térmica, RTCDS.....	144
Figura 6.31. Perfil de composiciones en fase líquida en la columna principal de RDWC1 (%masa).....	148
Figura 6.32. Perfil de composiciones en fase líquida para la columna principal de RDWC2.....	148
Figura 6.33. Perfil de composiciones en fase líquida para el prefraccionador de RDWC1 (%masa).....	149
Figura 6.34. Perfil de composiciones en fase líquida para el prefraccionador de RDWC2 (%masa).....	149
Figura 6.35. Perfil de composiciones en fase vapor para la columna principal de RTCDS (%mol).....	150
Figura 6.36. Diagrama de la simulación del proceso de producción de biodiesel por el método Saka-Dadan usando el esquema alternativo a RTCDS.....	151
Figura E.1. Emisiones de compuestos orgánicos volátiles considerando solo consumo de energía térmica y eléctrica.....	213
Figura E.2. Emisiones de monóxido de carbono considerando solo consumo de	

energía térmica y eléctrica.....	213
Figura E.3. Emisiones de óxidos de nitrógeno considerando solo consumo de energía térmica y eléctrica.....	214
Figura E.4. Emisiones de partículas menores a 10 μm considerando solo consumo de energía térmica y eléctrica.....	214
Figura E.5. Emisiones de partículas menores a 2.5 μm considerando solo consumo de energía térmica y eléctrica.....	215
Figura E.6. Emisiones de óxidos de azufre considerando solo consumo de energía térmica y eléctrica.....	215
Figura E.7. Emisiones de metano considerando solo consumo de energía térmica y eléctrica.....	216
Figura E.8. Emisiones de óxido nitroso considerando solo consumo de energía térmica y eléctrica.....	216
Figura E.9. Emisiones de dióxido de carbono considerando solo consumo de energía térmica y eléctrica.....	217
Figura E.10. Emisiones de compuestos orgánicos volátiles incluyendo las generadas en la producción de metanol.....	217
Figura E.11. Emisiones de monóxido de carbono incluyendo las generadas en la producción de metanol.....	218
Figura E.12. Emisiones de óxidos de nitrógeno incluyendo las generadas en la producción de metanol.....	218
Figura E.13. Emisiones de partículas menores a 10 μm incluyendo las generadas en la producción de metanol.....	219
Figura E.14. Emisiones de partículas menores a 2.5 μm incluyendo las generadas en la producción de metanol.....	219
Figura E.15. Emisiones de óxidos de azufre incluyendo las generadas en la producción de metanol.....	220
Figura E.16. Emisiones de metano incluyendo las generadas en la producción de metanol.....	220
Figura E.17. Emisiones de óxido nitroso incluyendo las generadas en la	

producción de metanol.....	221
Figura E.18. Emisiones de dióxido de carbono incluyendo las generadas en la producción de metanol.....	221
Figura E.19. Emisiones de compuestos orgánicos volátiles considerando el reciclo del metanol en exceso.....	222
Figura E.20. Emisiones de monóxido de carbono considerando el reciclo del metanol en exceso.....	222
Figura E.21. Emisiones de óxidos de nitrógeno considerando el reciclo del metanol en exceso.....	223
Figura E.22. Emisiones de partículas menores a 10 µm considerando el reciclo del metanol en exceso.....	223
Figura E.23. Emisiones de partículas menores a 2.5 µm considerando el reciclo del metanol en exceso.....	224
Figura E.24. Emisiones de óxidos de azufre considerando el reciclo del metanol en exceso.....	224
Figura E.25. Emisiones de metano considerando el reciclo del metanol en exceso.....	225
Figura E.26. Emisiones de óxido nítrico considerando el reciclo del metanol en exceso.....	225
Figura E.27. Emisiones de dióxido de carbono considerando el reciclo del metanol en exceso.....	226

Lista de Tablas

Tabla 3.1. Parámetros de capacidad para algunos equipos.....	33
Tabla 4.1. Cadenas de ácidos grasos.....	41
Tabla 5.1. Composición porcentual de algunos aceites vegetales y grasas animales.....	46
Tabla 5.2. Especificaciones de pureza para el biodiesel.....	47
Tabla 5.3. Propiedades de los vapores empleados para suministrar calor.....	60
Tabla 5.4. Propiedades de los combustibles empleados para producir vapor.....	60
Tabla 5.5. Costos unitarios de los servicios.....	62
Tabla 5.6. Parámetros A_{ij} de interacción binaria para la ecuación NRTL.....	70
Tabla 5.7. Parámetros B_{ij} de interacción binaria para la ecuación NRTL.....	70
Tabla 5.8. Emisiones de los contaminantes considerados en el análisis de ciclo de vida.....	99
Tabla 5.9. Contribución a las emisiones por generación de electricidad.....	99
Tabla 6.1. Características principales de bombas.....	101
Tabla 6.2. Características principales de calentadores.....	101
Tabla 6.3. Características principales del reactor de hidrólisis.....	101
Tabla 6.4. Distribución de los componentes en el decantador.....	102
Tabla 6.5. Características del reactor de esterificación.....	102
Tabla 6.6. Características de la columna de destilación en el proceso convencional.....	103
Tabla 6.7. Características del tanque de vaporización en el proceso convencional.....	103
Tabla 6.8. Características de dos esquemas de destilación reactiva.....	104
Tabla 6.9. Características de la columna Petlyuk reactiva.....	105
Tabla 6.10. Características del tanque flash unido a la corriente lateral.....	107
Tabla 6.11. Características del tanque flash unido a la corriente de fondos.....	108
Tabla 6.12. Consumo total de energía para la etapa de esterificación.....	108
Tabla 6.13. Balance de materia para la esterificación de ácido oléico en un	

reactor por lotes.....	109
Tabla 6.14. Características de los reactores de esterificación.....	111
Tabla 6.15. Características de la columna de destilación en el proceso convencional.....	111
Tabla 6.16. Características del tanque de vaporización en el proceso convencional.....	112
Tabla 6.17. Comportamiento de la columna de destilación reactiva al variar el tiempo de residencia.....	112
Tabla 6.18. Características de la columna de destilación reactiva.....	113
Tabla 6.19. Características de la columna Petlyuk reactiva.....	115
Tabla 6.20. Características del sistema RTCDS.....	119
Tabla 6.21. Características principales de las turbinas hidráulicas en el proceso con destilación reactiva.....	123
Tabla 6.22. Características principales de las turbinas hidráulicas en el proceso con la columna Petlyuk reactiva.....	123
Tabla 6.23. Características principales de las turbinas hidráulicas en el proceso con el sistema RTCDS.....	123
Tabla 6.24. Características del tanque flash unido a la corriente lateral.....	124
Tabla 6.25. Características del tanque flash unido a la corriente de fondos.....	124
Tabla 6.26. Características del tanque flash unido al decantador.....	125
Tabla 6.27. Requerimientos energéticos para la etapa de esterificación.....	125
Tabla 6.28. Eficiencia termodinámica.....	126
Tabla 6.29. Emisiones de dióxido de carbono.....	127
Tabla 6.30. Eficiencia térmica.....	127
Tabla 6.31. Costos de proceso (U\$/año).....	128
Tabla 6.32. Resultados del cálculo de equilibrio de fases y equilibrio químico para la mezcla 1.....	129
Tabla 6.33. Resultados de la ecuación de Gilliland para la mezcla 1.....	129
Tabla 6.34. Comparación de los resultados obtenidos por método corto y por simulación.....	130

Tabla 6.35. Resultados del cálculo de equilibrio de fases y equilibrio químico para la mezcla 2.....	130
Tabla 6.36. Resultados de la ecuación de Gilliland para la mezcla 2.....	131
Tabla 6.37. Comparación de los resultados obtenidos por método corto y por simulación.....	131
Tabla 6.38. Composiciones de los flujos de alimentación a las columnas reactivas.....	133
Tabla 6.39. Recuperaciones empleadas para la columna Petlyuk reactiva.....	133
Tabla 6.40. Recuperaciones empleadas para el sistema RTCDS.....	133
Tabla 6.41. Caso base para el análisis de la ecuación de Underwood.....	134
Tabla 6.42. Resultados obtenidos por los métodos de solución para la columna Petlyuk reactiva.....	137
Tabla 6.43. Resultados obtenidos por los métodos de solución para el sistema RTCDS.....	138
Tabla 6.44. Diseños óptimos obtenidos por los métodos de solución para la columna Petlyuk reactiva.....	139
Tabla 6.45. Diseños óptimos obtenidos por los métodos de solución para el sistema RTCDS.....	139
Tabla 6.46. Diseños finales obtenidos para la columna Petlyuk reactiva.....	145
Tabla 6.47. Diseños finales obtenidos para el sistema RTCDS.....	146
Tabla 6.48. Comparación de consumo energético para los sistemas analizados....	147
Tabla 6.49. Eficiencia termodinámica de los sistemas optimizados.....	151
Tabla 6.50. Características del tanque flash unido a la corriente lateral, sistemas optimizados.....	152
Tabla 6.51. Características del tanque flash unido a la corriente de fondos, sistemas optimizados.....	152
Tabla 6.52. Características del tanque flash de purificación de metanol, sistemas RTCDS optimizados.....	153
Tabla 6.53. Características del tanque flash unido a la corriente de fondos, sistemas RTCDS optimizados.....	153

Tabla 6.54. Emisiones de dióxido de carbono de los sistemas optimizados.....	154
Tabla 6.55. Eficiencia térmica de los sistemas optimizados.....	155
Tabla 6.56. Costos de proceso de los sistemas optimizados (U\$/año).....	155
Tabla 6.57. Comparación de la reducción en costos de producción.....	156
Tabla A.1. Factores para el cálculo del costo base de intercambiadores de calor...	179
Tabla A.2. Factores para el cálculo de F_p y factores de módulo desnudo para intercambiadores de calor.....	180
Tabla A.3. Factores de material para intercambiadores de calor.....	180
Tabla A.4. Factores para el cálculo del costo base de recipientes verticales.....	181
Tabla A.5. Factores para el cálculo del costo base de recipientes horizontales.....	182
Tabla A.6. Factores de módulo desnudo para recipientes de proceso.....	182
Tabla A.7. Factores de material para recipientes de proceso.....	182
Tabla A.8. Factores de cantidad para platos perforados.....	183
Tabla A.9. Factores de material para platos perforados.....	183
Tabla A.10. Factores para el cálculo del costo base de bombas.....	184
Tabla A.11. Factores para el cálculo de F_p y factores de módulo desnudo para bombas.....	184
Tabla A.12. Factores de material para bombas.....	184
Tabla A.13. Factores para el cálculo del costo base de equipo de recuperación de potencia.....	184
Tabla A.14. Factores de módulo desnudo para equipo de recuperación de potencia.....	185
Tabla B.1. Parámetros ajustables para el cálculo de la presión de vapor (T en °C y P^{sat} en Pa).....	188
Tabla B.2. Parámetros ajustables para el cálculo del coeficiente de fugacidad en fase líquida (T en °C).....	188
Tabla B.3. Parámetros ajustables para el cálculo del coeficiente de fugacidad en fase vapor (T en °C).....	189
Tabla B.4. Parámetros ajustables para el cálculo del coeficiente de fugacidad en saturación (T en °C).....	190

Tabla B.5. Parámetros ajustables para el cálculo del factor de Poynting (T en °C).....	190
Tabla B.6. Parámetros ajustables para el cálculo de la entalpía de vaporización (T en °C y λ en kJ/kmol).....	191
Tabla B.7. Parámetros ajustables para el cálculo de la entalpía en fase líquida (T en °C, h^{liq} en kJ/kmol).....	191
Tabla B.8. Parámetros ajustables para el cálculo de la entalpía en fase vapor (T en °C, h^{vap} en kJ/kmol).....	192

Capítulo 1

Introducción

Los combustibles fósiles constituyen las principales fuentes de energía en la actualidad, siendo el petróleo y el gas natural los más utilizados debido a su mayor capacidad para liberar energía con respecto al carbón (alrededor de 7000 cal/m^3 para el carbón contra 9500 cal/m^3 para el gas natural y $9100\text{-}11000 \text{ cal/m}^3$ para los derivados del petróleo). Una de las desventajas principales del uso del gas natural con respecto al petróleo es la dificultad de su almacenamiento. Aún así, ambos suelen ser empleados extensivamente; por medio de la combustión de éstos se obtiene la energía necesaria para generar vapor, el cual se utiliza en diversas tareas como el intercambio de calor o la producción de energía eléctrica. Así mismo, del petróleo se obtienen las gasolinas y el diesel para el funcionamiento de los vehículos de motor, queroseno, alquitranes, alcoholes, aceites lubricantes y otros muchos derivados.

1.1. Fuentes renovables de energía

En los últimos años, se ha generado cierta conciencia acerca de la naturaleza no renovable del petróleo. En años recientes el consumo ha alcanzado los 25,000 millones de barriles anuales, mientras que los nuevos yacimientos son capaces de producir tan solo 8,000 millones de barriles anuales (es.wikipedia.org). Existen diversos estudios que buscan predecir el momento en el cual se presentará un pico en la producción de petróleo a nivel mundial. La ASPO (Asociación para el Estudio del Pico del Petróleo y el Gas) ha efectuado un estudio en el cual establece que el pico mundial de producción ocurrirá alrededor de 2010, comenzando posteriormente un declive (Figura 1.1). A pesar de la diferencia entre las

distintas predicciones, existe el acuerdo de que no hay un panorama optimista en cuanto a la presencia de más reservas de petróleo a nivel mundial. En México no es distinto, tal como se muestra en la Figura 1.2 donde se presenta la producción de crudo en los últimos años. De continuar esta tendencia, se esperaría un incremento importante en los precios de los energéticos en un futuro cercano. Se han propuesto diversas soluciones para retrasar este agotamiento del combustible, entre las cuales se encuentra la búsqueda de nuevas reservas, el incremento de la eficiencia de los yacimientos ya existentes, la extracción profunda y, quizá la posibilidad con mayor viabilidad, la explotación de fuentes de energía no convencionales.

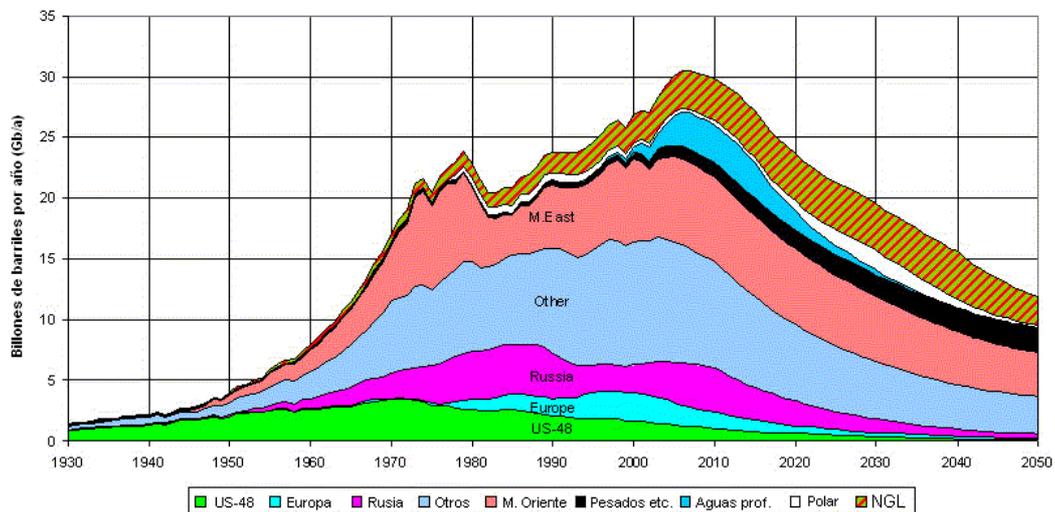


Figura 1.1. Reservas de petróleo a nivel mundial de acuerdo con la ASPO (de es.wikipedia.org).

Una de las principales consecuencias negativas del uso desmedido de combustibles fósiles es el calentamiento global, resultante de la alta concentración de gases de efecto invernadero en la atmósfera. Entre estos gases se encuentran los óxidos de carbono y nitrógeno, así como el metano, entre otros. Debido a la capacidad de dichos compuestos para retener la energía térmica que llega al planeta desde el Sol, se ha presentado un incremento gradual en la temperatura de la superficie terrestre. Este incremento se debe en parte a los ciclos naturales del planeta, pero el efecto se ha acelerado debido a la acción humana. De especial interés resultan las emisiones de CO y CO₂. Entre las fuentes principales de los óxidos de carbono se encuentra la quema de combustibles fósiles en la

industria y en el sector transporte. Otros contaminantes emitidos por la quema de combustibles fósiles incluyen hidrocarburos diversos, partículas sólidas de carbono y compuestos orgánicos volátiles (Carter et. al., 2005).

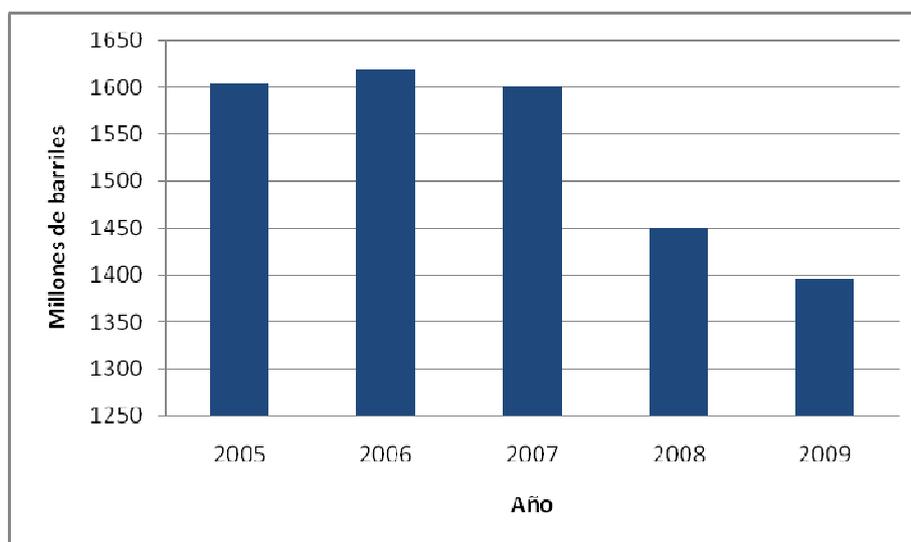


Figura 1.2. Producción de crudo equivalente en México (de pep.pemex.com).

Considerando este panorama, en los últimos años se han llevado a cabo múltiples investigaciones con el fin de encontrar fuentes alternativas de energía, las cuales deben ser renovables y con bajas o nulas emisiones de contaminantes. Entre dichas energías alternativas se encuentra la energía eólica, la hidráulica, la solar y la obtenida de la biomasa, entre otras. Dentro de esta última categoría existe un desarrollo importante en la producción de combustibles líquidos obtenidos a partir de fuentes naturales, los cuales se conocen como biocombustibles.

Entre los biocombustibles se encuentran el bioetanol y el biodiesel. El bioetanol es básicamente etanol obtenido a partir de materiales con sacarina, almidón, celulosa o lignocelulosa. En la actualidad la fuente principal de obtención de bioetanol es la caña de azúcar, sin embargo se han llevado a cabo investigaciones para obtenerlo a partir de residuos agrícolas (Balat et al, 2008). El bioetanol se emplea como sustituto de la gasolina, generalmente mezclado con gasolina. Por otra parte, el biodiesel consiste en una mezcla de ésteres alquílicos de ácidos grasos, y se obtiene a partir de aceites vegetales y grasas

animales, los cuales tienen triglicéridos en su composición química. La producción tradicional de biodiesel se lleva a cabo a partir de aceite de canola o colza, así como de aceite de girasol. Sin embargo, existe mucho interés en la búsqueda de fuentes que no compitan con el consumo humano, como el aceite de *Jatropha curcus* o aceites de reuso (Canakci, 2007, Leung y Gou, 2006, Achten et. al, 2007). El biodiesel es renovable, es un combustible no tóxico, con bajas emisiones de gases de efecto invernadero (Figura 1.3), es biodegradable y su aplicación es prácticamente directa a los motores diesel existentes. Las anteriores son claras ventajas respecto del diesel de petróleo. Al igual que el bioetanol, el biodiesel se emplea mezclado con diesel de petróleo, debido principalmente a que su precio es aún relativamente alto. Así, la mezcla conocida como B20 consiste en un 20% en volumen de biodiesel y un 80% de diesel de petróleo.

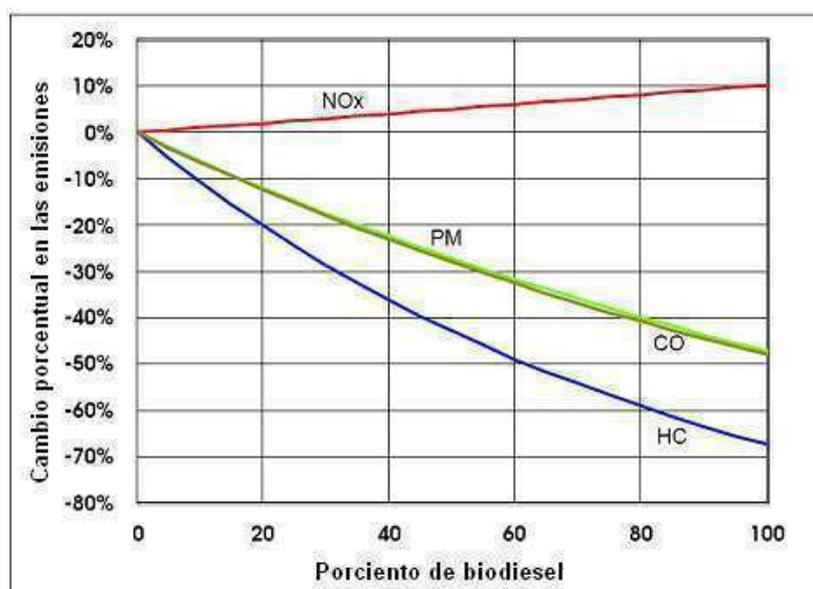


Figura 1.3. Emisiones promedio de biodiesel con respecto al diesel de petróleo (U.S. Environmental Protection Agency, 2002).

1.2. Procesos convencionales para la producción de biodiesel

La producción de biodiesel se ha visto incrementada desde hace varios años, debido al interés que han tomado los países en la producción de biocombustibles con el fin de reducir el consumo de combustibles fósiles. Entre los principales productores de biodiesel a nivel mundial se encuentran los países de la Unión Europea, en especial Alemania, y los Estados

Unidos. En la Figura 1.4 puede observarse el aumento en la producción de biodiesel en la Unión Europea. En la producción de biodiesel los costos principales radican en la materia prima y en la conversión de los triglicéridos en alquil ésteres (biodiesel); es decir, en la principal reacción del proceso. El alto costo de la materia prima se debe al uso de aceites vegetales para producir biodiesel. Se espera que dicho costo sea abatido al usar materia prima que no compita con la alimentación del ser humano.

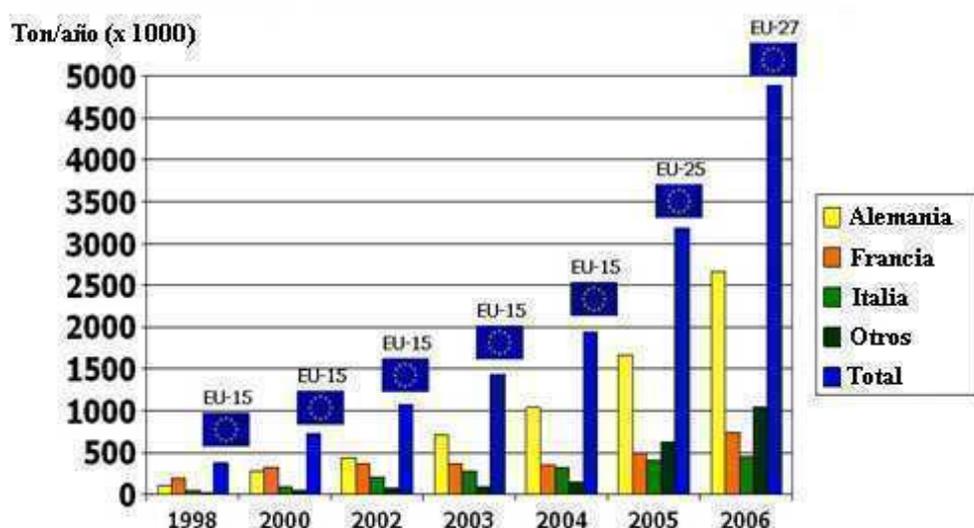


Figura 1.4. Producción de biodiesel en la Unión Europea (www.ebb-eu.org).

La producción de biodiesel se lleva a cabo tradicionalmente por un método catalítico. Existen variantes del método dependiendo del tipo de catalizador empleado, generalmente ácido o básico, aunque recientemente se han llevado a cabo estudios en los cuales se emplean lipasas para efectuar la reacción de transesterificación. Los catalizadores más empleados son los básicos, particularmente hidróxido de sodio e hidróxido de potasio, debido a que la reacción se lleva a cabo de manera relativamente rápida y se logran altas conversiones (Vicente et. al., 2004). Sin embargo, cuando la materia prima contiene altas concentraciones de ácidos grasos libres (mayor a 2% en peso) o agua, es posible que ocurra una reacción de saponificación, lo cual ocasiona un mayor consumo de catalizador y mayor dificultad para purificar los productos (Marchetti et. al., 2007). Por otra parte, al utilizar

catalizadores ácidos, como el ácido sulfúrico, no ocurre saponificación; no obstante, la reacción de transesterificación se lleva a cabo de manera muy lenta. En el caso de las lipasas, los altos costos de las mismas ocasionan que el proceso no sea rentable. Por otra parte, la actividad de las enzimas inmovilizadas puede verse inhibida por la presencia de metanol y glicerol (Ranganathan et. al., 2008).

En años recientes se han propuesto procesos de producción de biodiesel en los cuales se emplean alcoholes de cadena corta a condiciones supercríticas (Saka y Kusdiana, 2001, Minami y Saka, 2006). Por medio de este tipo de procesos es posible obtener altas conversiones en la reacción, además de que no ocurren reacciones indeseables aún si existe presencia de ácidos grasos libres o agua en la materia prima. Uno de los posibles métodos para producir biodiesel a condiciones supercríticas se conoce como método de dos pasos o proceso de Saka-Dadan. En este proceso se llevan a cabo dos reacciones, primero una hidrólisis con la cual se obtienen ácidos grasos libres y posteriormente estos ácidos se esterifican para obtener biodiesel. Por supuesto, una de las desventajas principales que presentan estos procesos es su alto costo debido a las condiciones de la reacción. Así pues, entre los mayores retos a superar en la producción de biodiesel está la reducción de costos en dicho proceso y la reducción de costos de la materia prima.

1.3. La Intensificación de procesos

En el área de Diseño se han hecho múltiples esfuerzos por generar procesos químicos con bajos consumos de energía y un menor uso de equipo de proceso. A partir de esta necesidad ha surgido la rama conocida como Intensificación de Procesos. El diseño adecuado de un proceso dado, cuyo fin básico es la obtención de uno o varios productos a partir de determinada materia prima, puede llevar a un consumo energético mínimo. El objetivo principal de la Intensificación de Procesos es conseguir una reducción significativa en el tamaño de las plantas químicas para una producción determinada. Con tal de alcanzar ese objetivo, se busca la disminución en el tamaño de los equipos y/o el número de operaciones básicas del proceso, o se propicia el uso de equipos multifunción. La intensificación de procesos se basa en el desarrollo de tecnologías de menor tamaño, más limpias y más

eficientes. En general, por medio de la intensificación de procesos es posible obtener procesos más baratos, seguros y con menos consumo de energéticos.

1.3.1. Sistemas combinados de destilación-reacción como alternativas de intensificación

Tradicionalmente se considera la reacción química como el núcleo de un proceso de producción. Sin embargo, en la mayoría de los procesos se requiere un tren de separación después de la etapa reactiva, con el fin de separar el producto principal de los subproductos y los reactivos remanentes. Uno de los procesos que mayor energía consume en un proceso es la destilación, puesto que se requieren cantidades considerables de vapor en el rehervidor. Este vapor se obtenido a partir de la transferencia de energía entre un combustible (por lo común derivado del petróleo) y el agua. Por tanto, la reducción del consumo de vapor en el rehervidor de una columna de destilación llevará directamente a un menor uso de combustible. Así pues, se han efectuado diversos trabajos con el fin de obtener esquemas de destilación que presenten una reducción en los consumos energéticos. Una opción para lograr dicha disminución es el uso de secuencias de destilación térmicamente acopladas, en las cuales se busca evitar el remezclado. Dicho efecto ocurre comúnmente en las secuencias convencionales. En las secuencias térmicamente acopladas se extrae una corriente lateral de la zona de alta composición y se envía a una separación posterior si es necesario, o si la pureza es lo suficientemente alta dicha corriente se extrae como un producto lateral, evitando el efecto del remezclado (Triantafyllou y Smith, 1992). Al aprovechar este máximo de composición es posible reducir los consumos energéticos de la columna.

Existen muchas propuestas de secuencias de destilación térmicamente acopladas. Entre las más estudiadas se encuentran la columna Petlyuk, la secuencia térmicamente acoplada directa (TCDS) y la secuencia térmicamente acoplada indirecta (TCIS). Dichos esquemas alcanzan ahorros en cuanto al consumo de energía de entre 30 y 50% (Stupin y Lockhart, 1972, Tedder y Rudd, 1978, Glinos y Malone, 1988, entre otros).

Entre las operaciones de intensificación de mayor potencial se encuentran aquellas en las

que se logra la integración de la reacción y la separación en un solo equipo (a través de sistemas como la destilación reactiva y la extracción reactiva), teniendo como consecuencia la reducción en los costos fijos. La destilación reactiva se encuentra entre los esquemas de intensificación más empleados en diversos procesos, tales como la producción de metil terbutil éter y teramil metil éter por medio de reacciones de eterificación; la esterificación de diversos ácidos como el ácido acético; reacciones de transesterificación e hidrólisis, entre muchos otros (Sundmacher y Achim, 2003). Por medio de destilación reactiva pueden llevarse a cabo tanto reacciones homogéneas como heterogéneas. Al emplear destilación reactiva es posible incluso superar las limitaciones impuestas por el equilibrio químico, dado que se permite la remoción inmediata de subproductos, con lo cual es posible obtener altas conversiones y, en el caso de reacciones múltiples, lograr altas selectividades para el producto deseado. Por otra parte, al aprovechar el calor de reacción para la separación, el consumo de energía del proceso convencional se ve reducido.

Teniendo en cuenta las ventajas que representa el uso de destilación reactiva y el acoplamiento térmico para reducir costos de proceso, en años recientes se ha propuesto (Barroso-Muñoz et. al., 2007, Mueller y Kenig, 2007) la implementación de sistemas con ambas características. Dichos sistemas, al llevar a cabo la reacción química en una columna con acoplamiento térmico, han de presentar una considerable reducción en los consumos de energía, así como en inversión en equipos puesto que se llevan a cabo dos operaciones en una misma coraza. Por supuesto, dada la complejidad de estos esquemas, existen diversas variables que pueden afectar el desempeño de las columnas. Estas variables deben ser optimizadas con el fin de obtener productos con las purezas deseadas sin que esto implique una alta inversión.

1.4. Objetivos

Considerando lo expuesto en párrafos previos, los estudios presentados en este trabajo tienen como finalidad la obtención de procesos de producción de biodiesel con bajo costo y bajas emisiones de contaminantes, así como la obtención de un método sistemático de diseño y optimización para sistemas reactivos con acoplamiento térmico. Con base en lo

anterior, se establecen los objetivos siguientes:

- a) Proponer una extensión al proceso Saka-Dadan para la producción de biodiesel empleando sistemas de destilación reactiva con acoplamiento térmico, específicamente un sistema Petlyuk reactivo y una secuencia reactiva térmicamente acoplada directa.
- b) Establecer una metodología de diseño, basada en métodos cortos, y de optimización para dichos sistemas.

1.5. Organización de la tesis

El presente trabajo comienza con una breve introducción. Posteriormente, en el Capítulo 2 se revisan algunos de los antecedentes importantes para esta investigación. En el Capítulo 3 se analizan los conceptos de eficiencia termodinámica, emisiones de dióxido de carbono y el método de cálculo de los costos de operación del proceso. En el Capítulo 4 se analiza el proceso del cual se parte para la generación de este trabajo. En el Capítulo 5 se muestra la metodología empleada para el desarrollo de la investigación. El Capítulo 6 contiene los resultados obtenidos y, por último, en el Capítulo 7 se presentan las conclusiones y sugerencias para el trabajo futuro.

Capítulo 2

Antecedentes

2.1. Producción de biodiesel por medio de tecnología supercrítica

Existen diversos métodos para llevar a cabo la reacción de transesterificación para producir biodiesel. El proceso más empleado en la actualidad emplea catalizadores básicos. Por otra parte, también es posible llevar a cabo la reacción empleando catalizadores ácidos o enzimáticos. En años recientes, sin embargo, ha tomado importancia la producción de biodiesel empleando alcoholes de cadena corta a condiciones cercanas o superiores al punto crítico de éstos. Este tipo de procesos tiene la ventaja de que, al reducirse la resistencia a la transferencia de masa, la velocidad de reacción es considerablemente mayor al método catalítico. Asimismo, se elimina el riesgo de que ocurra una reacción indeseada, tal como sucede cuando se emplean catalizadores ácidos.

Diasakou et. al. (1998) presentan uno de los primeros trabajos acerca de la producción no catalítica de biodiesel, empleando temperaturas de 220 y 235°C y presiones entre 55 y 62 bar. Dichas condiciones se encuentran lejos del punto crítico del metanol, y la reacción se completa a tiempos de hasta 10 horas.

Saka y Kusdiana (2001) proponen la reacción de transesterificación del aceite de colza a temperaturas entre 350 y 400°C y presiones de 45 a 65 MPa, empleando relaciones molares de 1/42 para el aceite/alcohol. A estas condiciones, la reacción se lleva a cabo de manera rápida con una conversión prácticamente del 100% de los triglicéridos presentes en el aceite. Sin embargo, a la temperatura de 400°C se presentan en mayor proporción reacciones de descomposición y deshidrogenación, incrementando la cantidad de cadenas con doble enlace en el producto. Por otra parte, se establece como una ventaja importante la

relativamente sencilla separación de los subproductos de la reacción, debido a que no se emplea catalizador.

Warabi et al (2004) analizaron la reacción de transesterificación con diferentes alcoholes a alta temperatura y presión. Se determinó que la velocidad de reacción de la transesterificación de triglicéridos es menor que la correspondiente a la esterificación de los ácidos grasos presentes en los aceites vegetales. Asimismo, los autores establecen que los ácidos grasos saturados muestran una menor reactividad que aquellos que presentan insaturación. Por otra parte, de acuerdo con sus experimentos, la reacción de transesterificación alcanza altas conversiones en menor tiempo conforme menor sea la cadena del alcohol empleado, logrando el más bajo tiempo de reacción al emplear metanol.

Kusdiana y Saka (2004) estudiaron el efecto de la presencia de agua en la materia prima para la producción de biodiesel sobre la reacción de transesterificación, encontrando que el rendimiento de la reacción no se ve afectado por el agua, contrario a lo ocurrido en el proceso catalítico. Asimismo, se logró establecer que la presencia de agua en el sistema provoca que se verifiquen de forma simultánea las reacciones de hidrólisis, transesterificación y esterificación, llevando a la obtención de metil ésteres. Así, el método supercrítico resulta útil para el tratamiento de aceites vegetales usados dado que éstos suelen contener altas cantidades de agua y ácidos grasos libres.

Minami y Saka (2006) presentaron una variación del método supercrítico, llevando a cabo el proceso en dos etapas. En la primera etapa se lleva a cabo la hidrólisis de los triglicéridos presentes en el aceite vegetal, obteniendo ácidos grasos libres, los cuales son posteriormente esterificados con metanol a condiciones supercríticas. Por medio de esta modificación resulta posible emplear condiciones de reacción moderadas (270°C y 7-20 MPa de presión). Asimismo, la separación del subproducto glicerol se lleva a cabo posterior a la reacción de hidrólisis con lo cual la reacción de esterificación ocurre en una sola fase. Este método de producción se conoce como proceso Saka-Dadan. La Figura 2.1 muestra la configuración global del proceso.

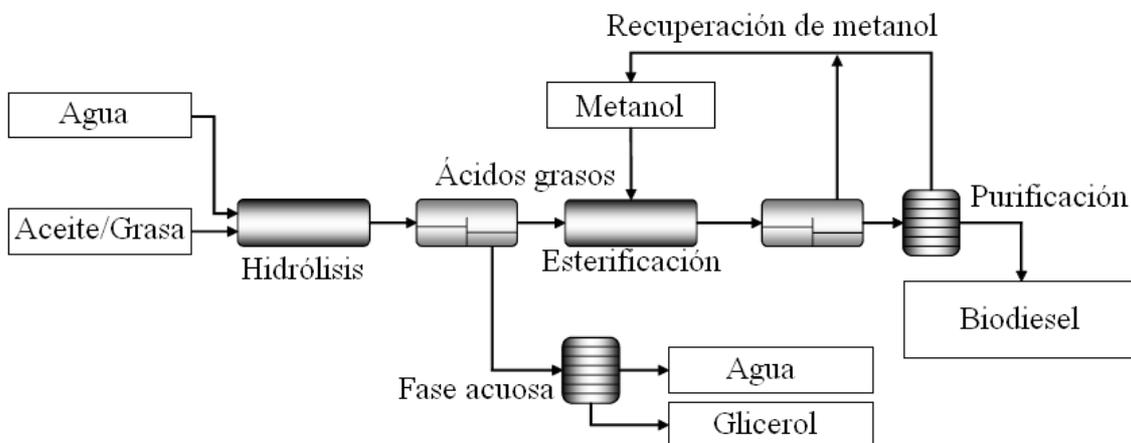


Figura 2.1. Proceso Saka-Dadan para la producción de biodiesel

D'Ippolito et.al. (2007) propusieron el uso de dos reactores de transesterificación con eliminación intermedia del glicerol con el fin de reducir costos de bombeo, requiriendo sin embargo presiones de entre 10 y 11 MPa, mayores a las correspondientes al método de dos pasos presentado por Minami y Saka (2006).

Imahara et.al. (2008) presentaron un estudio sobre la estabilidad térmica de biodiesel al ser tratado con metanol supercrítico. En dicho trabajo establecen que temperaturas mayores a 300°C pueden ocasionar isomerización del biocombustible, generando pobres propiedades de fluido frío correspondientes a las formas *trans* de los metil ésteres que lo conforman.

Glisic y Skala (2008) analizaron el consumo energético de dos procesos de producción de biodiesel, uno de ellos empleando un catalizador básico y el otro utilizando metanol a condiciones supercríticas para llevar a cabo la reacción de transesterificación. Obtuvieron como resultado que el consumo de energía para ambos procesos es muy similar, y establecieron la necesidad de buscar alternativas que ofrezcan condiciones de proceso moderadas para el caso del método supercrítico.

Xin et.al. (2008) estudiaron el impacto de los distintos métodos de producción de biodiesel sobre la estabilidad ante la oxidación del biocombustible obtenido. De acuerdo con sus

resultados, el biodiesel producido por el método supercrítico presenta un menor valor de peróxido que el obtenido por el método catalítico, lo cual implica una mayor estabilidad a la oxidación. Por otra parte, en ambos métodos se presenta una reducción similar en la cantidad de tocoferoles presentes, los cuales actúan como antioxidantes naturales. Así, establecieron el método supercrítico como una alternativa importante sobre todo para tratar aceites y/o grasas con altos valores de peróxido.

Lim et.al. (2009) analizaron diferentes procesos de producción de biodiesel empleando tanto catalizador básico como metanol a condiciones supercríticas, encontrando que a pesar de que el costo de capital resulta mayor para los tres procesos a condiciones supercríticas analizados, el costo total de producción al emplear catalizador resulta más alto.

Diaz et. al. (2009) proponen una estrategia de optimización del proceso de producción de biodiesel con metanol a condiciones supercríticas considerando la formulación del sistema en forma de un problema de programación no lineal (NLP). Establecen que el uso de bombas de calor puede reducir considerablemente los costos de operación. Asimismo, de acuerdo con su análisis el proceso de producción de biodiesel con alcohol a condiciones supercríticas resulta económicamente competitivo con el proceso catalítico convencional.

Kiwjaroun et.al. (2009) desarrollaron el análisis de ciclo de vida para un proceso de producción de biodiesel con metanol supercrítico y lo compararon con resultados obtenidos para el proceso catalítico tradicional. Una de las conclusiones principales de este trabajo es que el método supercrítico presenta un bajo impacto ambiental debido a la reducción en la cantidad de desechos peligrosos, sin embargo en otros parámetros presenta un mayor impacto generado principalmente en la etapa de recuperación de metanol debido a las grandes cantidades de energía requeridas.

Morais et. al. (2010) hacen un análisis de ciclo de vida para el proceso de producción de biodiesel con alcoholes a condiciones supercríticas empleando propano como co-solvente, y determinan que dicho proceso tiene un menor impacto ambiental que los procesos con catalizadores ácidos y básicos. Entre los parámetros que consideran para sus evaluaciones

se encuentra la reducción de fuentes abióticas, la acidificación, el impacto sobre el calentamiento global, el daño a la capa de ozono, la ecotoxicidad a fauna acuática y terrestre, entre otros.

Así pues, la producción de biodiesel con metanol supercrítico se presenta como una alternativa viable a la producción catalítica convencional, mostrando importantes ventajas entre las cuales se encuentra el bajo o nulo impacto de los contaminantes (agua y ácidos grasos libres) sobre la conversión de la reacción, evitando así la saponificación ocurrida al usar catalizadores básicos; la alta velocidad de reacción, lo cual deriva en equipos más pequeños; la reducción en la cantidad de residuos peligrosos, debido a que no se emplean químicos adicionales para la purificación del producto y subproducto; así como la alta calidad del biocombustible obtenido, como se puede constatar en diversos trabajos (Minami y Saka, 2006; Imahara et.al., 2008; Xin et.al, 2008). Por otra parte, el método de producción en dos pasos (o método Saka-Dadan) es una opción que permite reducir las condiciones de presión y temperatura en el proceso. Sin embargo, es clara la necesidad de búsqueda de alternativas que permitan reducir costos tanto en consumo energético como en equipos de proceso.

2.2. Sistemas térmicamente acoplados

Uno de los procesos más empleados en la industria para la separación de mezclas multicomponentes es la destilación. Sin embargo, las columnas de destilación suelen requerir altas cantidades de energía para llevar a cabo la purificación de los diversos componentes en una mezcla, debido a la baja eficiencia termodinámica inherente a la destilación. La manera tradicional de proveer energía a estos sistemas es por medio de vapor. Así, conforme aumenta el consumo energético de una columna, se requiere producir una mayor cantidad de vapor, lo cual lleva a un incremento en el costo total del proceso. Debido a esto, desde hace algunos años se ha llevado a cabo investigación dirigida a la obtención de esquemas de separación más eficientes y con consumos energéticos menores a aquellos de las secuencias tradicionales. Una manera de lograrlo consiste en aprovechar la

forma de los perfiles de composición de las columnas para proponer esquemas de destilación complejos que, debido a su estructura, incrementan la eficiencia termodinámica de las columnas y reducen la cantidad de calor necesario para efectuar la separación. Estos esquemas se conocen como secuencias de destilación térmicamente acopladas (Petlyuk et al. (1965), Stupin y Lockhart (1972), entre otros). La literatura en este tema es extensa.

Para la separación de mezclas de tres componentes, desde hace ya varios años se han propuesto diversos tipos de secuencias térmicamente acopladas. Uno de arreglos de mayor importancia fue estudiado por Petlyuk *et.al.* en 1965, estableciendo para la secuencia analizado, conocida posteriormente como columna Petlyuk, tenía un potencial de ahorro de energía de hasta 50% con respecto a la secuencia convencional en la cual se basa. Stupin y Lockhart (1972) proponen lo que actualmente se conoce como secuencia térmicamente acoplada indirecta (STAI) y establecen que esta secuencia tiene un 35% de ahorro de energía con respecto a la secuencia directa convencional. En diversos trabajos posteriores se analiza el comportamiento termodinámico de dichas secuencias, encontrando que presentan ahorros de energía que van de un 30 a un 50% con respecto a sus contrapartes convencionales (Glinos y Malone, 1988; Triantafyllou y Smith, 1992; Finn, 1993; Hernández y Jiménez, 1996, 1999a, 1999b; Jiménez *et al.*, 2001, entre otros). En la actualidad las tres secuencias más estudiadas son la secuencia térmicamente acoplada directa (STAD, Figura 2.2.a), la secuencia térmicamente acoplada indirecta (STAI, Figura 2.2.b) y la columna Petlyuk (Figura 2.2.c).

La implementación de un sistema tipo Petlyuk puede resultar problemática debido a los perfiles de presión a lo largo de la columna. A nivel industrial se emplea la columna de pared divisoria (Figura 2.3), la cual es termodinámicamente equivalente a la columna Petlyuk, presentando los mismos ahorros de energía con respecto a las secuencias de destilación convencionales. Una columna de pared divisoria consta de una sola coraza, en cuyo interior se coloca una placa metálica que genera dos secciones dentro de la columna, correspondientes al prefraccionador y la columna principal de la secuencia Petlyuk. En la Figura 2.2 se puede observar la distribución de los componentes a lo largo de la columna.

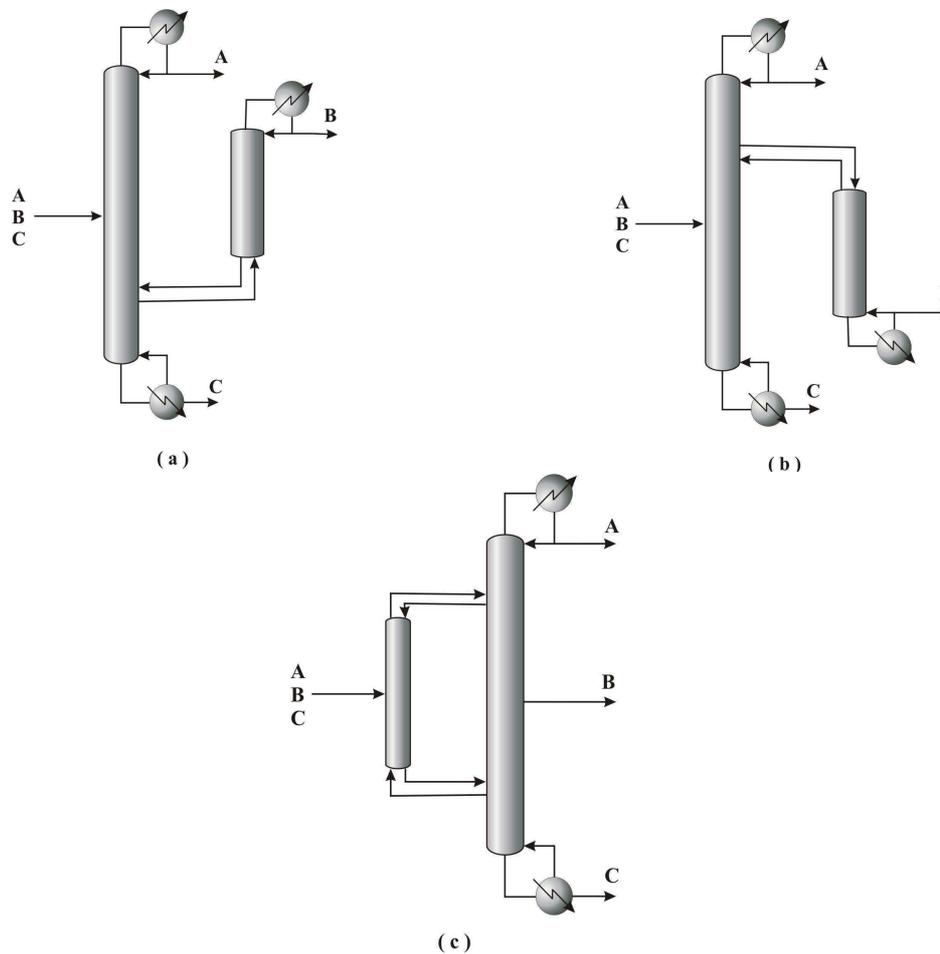


Figura 2.2. Secuencias de destilación térmicamente acopladas (a) Secuencia de destilación térmicamente acoplada directa (STAD), (b) Secuencia de destilación térmicamente acoplada indirecta (STAI), (c) Columna Petlyuk.

Un hecho en el cual se requiere poner especial atención en el diseño de las columnas de pared divisoria es que no debe existir transferencia de calor a través de la placa, puesto que de lo contrario no se asegura que exista el ahorro de energía que se puede predecir por medio del modelo de columna Petlyuk. Por otra parte, se ha probado (Abdul Mutalib y Smith, 1998) que es posible establecer esquemas de control que ofrezcan estabilidad a este tipo de sistemas. Sotudeh y Hashemi Shahraki (2007) propusieron un método de diseño para columnas de pared divisoria basado en el uso de métodos cortos. Dicha metodología se

basada en la aplicación de la ecuación de Underwood a las diferentes secciones que constituyen la columna Petlyuk. Así mismo, desarrollan una ecuación para el cálculo del número de etapas basada en la solución de la ecuación de Underwood para reflujo real.

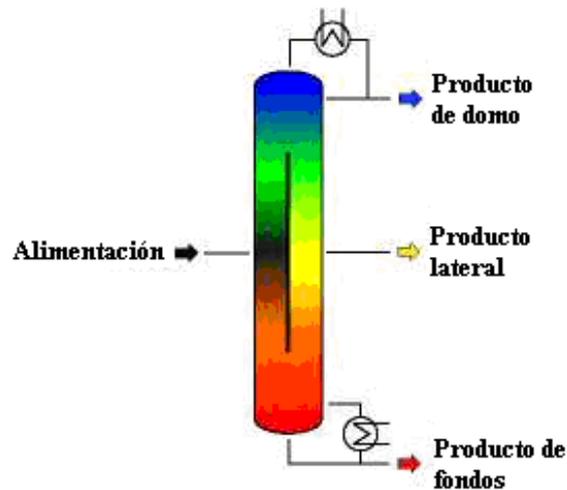


Figura 2.3. Columna de pared divisoria (www.montz.de).

Kaibel (2006) presenta una gráfica de las columnas de tipo pared divisoria que se han construido a lo largo de los años por Montz (Figura 2.4). Una de las empresas que tiene un mayor número de columnas de pared divisoria es BASF. Otras compañías que incluyen en sus procesos este tipo de columnas es Sasol, en Arabia Saudita y Veba Oel en Alemania (www.isc-ltd.com).

2.3. Diseño de sistemas de destilación reactiva

Como se describió, la intensificación de procesos tiene como objetivo principal la generación de procesos de producción con bajo consumo energético y el uso de equipos de multifunción, es decir equipos en los cuales se lleva a cabo dos o más operaciones. Un claro ejemplo de la filosofía de esta rama es la destilación reactiva. Este proceso permite llevar a cabo las operaciones de reacción química y separación en una sola coraza, lo cual implica reducción en los costos de equipo. Por otra parte, por medio de destilación reactiva es

posible superar las limitaciones impuestas por el equilibrio químico y mejorar la selectividad en el caso de reacciones múltiples. Asimismo, este proceso presenta la capacidad de evitar algunas rutas de separación complicadas, principalmente las originadas por la presencia de azeótropos. En el caso de reacciones exotérmicas, el calor de reacción se aprovecha para el proceso de vaporización, reduciendo así el consumo externo de energía. Existen diversas reacciones para las que se ha utilizado destilación reactiva con resultados prometedores, entre estas se encuentra la reacción de producción de metil acetato, la obtención de metil *ter*butil éter, la producción de mono-etilenglicol, la obtención de óxido de propileno, entre otras (Taylor y Krishna, 2000).

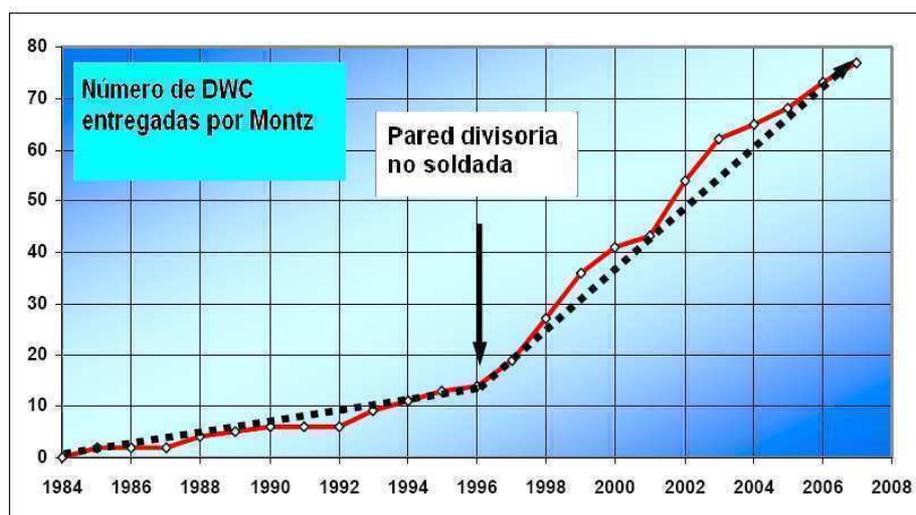


Figura 2.4. Número de columnas de pared divisoria construidas a través de los años (Kaibel et. al., 2007).

Dentro de los métodos de diseño para sistemas de destilación reactiva existen diversas vertientes. Se tienen los métodos gráficos, los cuales por medio de diversas estrategias calculan curvas que permiten analizar el comportamiento físico-químico de las mezclas estudiadas a lo largo de etapas de equilibrio. También se cuenta con algunos intentos por desarrollar métodos cortos de diseño, en los cuales por medio de ecuaciones simples se busca determinar las principales variables de diseño de las columnas, principalmente la relación de reflujo y el número y distribución de las etapas. Por otra parte se encuentran los métodos rigurosos de diseño y optimización, en los cuales se formula el modelo completo

del proceso y, por medio de técnicas de programación matemática, se busca ajustar los grados de libertad disponibles con el fin de lograr diseños que minimicen (o maximicen) la función objetivo establecida. Dicha función es comúnmente el costo total anual del sistema. A continuación se presentará un resumen de algunas de las diversas metodologías de diseño y/o optimización que se han propuesto a lo largo de los años para destilación reactiva, así como una revisión a los trabajos existentes acerca de esquemas de destilación reactiva con acoplamiento térmico.

Buzad y Doherty (1995) propusieron una metodología de diseño para columnas de destilación reactiva donde la reacción está controlada por la cinética. El método consiste básicamente en la solución de los balances de materia y energía hasta lograr la intersección de los perfiles de composición. Uno de los principales parámetros que aparecen en esta aproximación es el número de Damkohler.

Bessling *et. al.* (1997) utilizaron variables transformadas de composición para obtener las líneas de destilación reactiva con reacción en equilibrio y analizar la factibilidad de emplear este tipo de separación. Dichos diagramas permiten así mismo establecer posibles alternativas de diseños para la columna. El estudio se aplica para mezclas de hasta 4 componentes.

Giessler *et.al.* (1998) presentaron una metodología para efectuar estudios de factibilidad de sistemas de destilación reactiva, basada en el método conocido como análisis estático. Se emplearon diagramas de destilación para determinar las posibles estructuras factibles para llevar a cabo diversas separaciones reactivas. Sin embargo, el método sólo aplica a sistemas convencionales con una alimentación.

Melles *et.al.* (2000) modelaron columnas de destilación reactiva por medio de los balances de materia y energía. La solución del sistema de ecuaciones resultante se utiliza para obtener diversos diseños y obtienen curvas de sensibilidad, por medio de las cuales obtienen relaciones entre las diversas variables de las columnas (número total de etapas y el número de etapas reactivas). Los autores concluyen que entre el conjunto de diseños

factibles, aquellos con retención variable entre las etapas reactivas de rectificación y agotamiento pueden resultar mejores que aquellos con retención constante en todas las etapas.

Seferlis y Grievink (2001) utilizaron técnicas de colocación ortogonal en elementos finitos con el fin de convertir el modelo etapa a etapa, normalmente un sistema mixto, en una forma continua análoga. Como función objetivo de este esquema de optimización emplean el costo total del proceso. De acuerdo con los resultados, los diseños correspondientes a la solución rigurosa del modelo etapa a etapa y aquellos obtenidos por medio de la aproximación con colocación ortogonal resultan muy similares. Por otra parte, proponen la eliminación de los componentes presentes en baja proporción con el fin de mejorar la estabilidad y convergencia del método.

Stichlmair y Frey (2001) llevan a cabo el diseño y optimización de columnas de destilación reactiva para la producción de metil ter-butil éter y metilacetato por medio de un esquema de programación mixta entera no lineal, buscando minimizar el costo total anual. Uno de los principales problemas que se presentan en la solución del sistema de ecuaciones proviene de las discontinuidades producto del uso de variables enteras.

Jackson y Grossmann (2001) proponen el uso programación disyuntiva para la obtención del diseño óptimo de sistemas de destilación reactiva, por medio de cálculos etapa a etapa. Con el fin de reducir el tamaño de los subproblemas generados, emplean restricciones basadas en la formulación conocida como “big-M”. Asimismo, el sistema es simplificado empleando una aproximación lineal del problema original. La solución de la superestructura obtenida permite obtener el diseño con el menor costo total anual.

Lee *et.al.* (2003) proponen una estrategia gráfica de diseño para destilación reactiva basada en el método conocido como de cuerpos de rectificación, el cual permite determinar la factibilidad de una separación dada y el consumo mínimo de energía. Se emplea también el análisis de los eigenvectores de los puntos de pliegue en los perfiles de composición. Dicha metodología se desarrolla para reacciones controladas por la cinética. Una de las

desventajas del método es que no calcula directamente el número de etapas para las distintas secciones de la columna.

Sánchez-Daza *et.al.* (2003) presentan metodologías de diseño para columnas de destilación reactiva basándose en el concepto de balances de materia por elementos, por medio de los cuales es posible convertir el problema de equilibrio físico-químico (para una mezcla de componentes) en un problema de equilibrio de fases (para una mezcla de elementos). Para el caso de sistemas binarios de elementos se presentan extensiones del método de McCabe-Thiele, del método de Ponchon-Savarit y del método de la fuerza motriz. Para el caso de sistemas ternarios de elementos se presenta una extensión del método de Lewis-Matheson, el cual consiste básicamente en el cálculo recursivo de las composiciones de los elementos y el posterior cálculo del flujo de los mismos. Por medio de estos métodos se obtienen diseños que permiten una buena aproximación a los resultados de simulaciones rigurosas.

Groemping *et.al.* (2004) proponen el uso de líneas de composición para efectuar el diseño de columnas de destilación reactiva. Establecen que una de las principales ventajas del método radica en la naturaleza continua de las líneas de composición, contrario a lo ocurrido con los perfiles de composición. Entre sus principales limitaciones se encuentra que es solo aplicable a sistemas con una alimentación y dos productos.

Huerta-Garrido *et. al.* (2004) propusieron una modificación a la ecuación de Underwood para el cálculo de reflujo mínimo en sistemas de destilación reactiva por lotes y continuos. En dicha deducción consideran que la sección con número infinito de etapas corresponde a la rectificación, y en esta no ocurre reacción química. Por otra parte los autores establecen que, para el caso de destilación reactiva por lotes, no es factible la obtención de una ecuación de cálculo de número mínimo de etapas del tipo Fenske.

Panjwani *et.al.* (2005) presentan una metodología de diseño y optimización para sistemas de destilación reactiva basada en técnicas de optimización mixta entera dinámica. Proponen la optimización simultánea del diseño y control del sistema. De acuerdo con los autores, la

solución obtenida por medio de la solución simultánea presenta costos menores que los correspondientes a un esquema de optimización secuencial.

Tung y Yu (2007) analizaron configuraciones de sistemas de destilación reactiva para mezclas con distinta relación de volatilidad relativa entre los componentes. Considerando dichas relaciones, llevan a cabo la minimización del costo total anual por medio de la manipulación de las diversas variables de diseño de la columna (número de etapas reactivas, número de etapas de rectificación, número de etapas de agotamiento, plato de alimentación). Establecen que al diseñar este tipo de sistemas, la zona reactiva debe ubicarse en la región de mayor composición de reactivos.

Barroso-Muñoz et.al. (2007) presentan un estudio de diversos sistemas de destilación reactiva con acoplamiento térmico, entre los cuales se encuentran esquemas con columnas laterales (agotador o rectificador) y la columna Petlyuk. En dicho trabajo se analiza la producción de etil acetato. La zona de reacción se establece en el rehervidor de las columnas, encontrando que el tanto el sistema con el agotador lateral como la columna Petlyuk reactiva permiten la reducción en los consumos de energía, evitando la condición azeotrópica típica en dicho proceso por la continua remoción del agua producida.

Mueller y Kenig (2007) propusieron el análisis de columnas de destilación reactiva con pared divisoria por medio del modelo basado en velocidades de transporte (modelo de no-equilibrio), considerando la transferencia de calor a través de la pared divisoria. Para el sistema que involucra la transesterificación de carbonatos, se encuentra que el sistema reactivo de pared divisoria permite un incremento en la selectividad de la reacción.

Gangadwala et.al. (2008) emplearon un modelo mixto entero lineal para diseñar y optimizar una columna de destilación con un reactor lateral, reduciendo el modelo aplicando funciones de onda. La reacción representada es la metátesis del 2-penteno, representado el equilibrio líquido-vapor por medio de un modelo ideal. Con el fin de reducir el tiempo de cómputo restringen el cálculo a una región alrededor de un óptimo local.

Wang et.al. (2008) propusieron un sistema de destilación reactiva con acoplamiento térmico para la producción de n-butil acetato. Dicho sistema corresponde a un esquema del tipo térmicamente acoplado indirecto. El número de etapas del sistema acoplado se fija como igual al número de etapas de un sistema convencional. Empleando como grados de libertad la relación de reflujo y la relación de partición de líquido llevan a cabo la minimización de la carga térmica en la columna reactiva.

Hernández et.al. (2009) presentan un estudio del diseño y comportamiento dinámico de un sistema reactivo de pared divisoria, modelado en forma de una columna Petlyuk reactiva. El diseño de la columna se lleva a cabo en dos etapas: primero fijando un número de etapas y estableciendo la ubicación de los flujos de interconexión, posteriormente llevando a cabo la optimización manual de los flujos de interconexión, buscando minimizar el consumo de energía de la columna. La reacción se lleva a cabo en el rehervidor de la columna. Por otra parte, presentan la implementación de una columna reactiva de pared divisoria en planta piloto para la producción de etil acetato.

2.4. Sumario

En resumen, se han presentado diversos trabajos de interés para el diseño de sistemas de destilación reactiva y destilación con acoplamiento térmico. En el caso de destilación reactiva, se tienen métodos gráficos que permiten un análisis adecuado del comportamiento físico-químico de las mezclas a separar. Asimismo, a partir de los perfiles obtenidos es posible dilucidar diseños factibles para llevar a cabo el proceso deseado. Sin embargo, cuando se trata con mezclas de más de 4 componentes o más estos métodos carecen de utilidad dada la imposibilidad de visualizar los perfiles en más de 3 dimensiones. Por otra parte, se tienen metodologías de análisis paramétrico, en las cuales se obtienen diseños por medio de la simulación repetitiva del proceso con modificaciones en las variables de diseño y se efectúa la optimización del mismo cambiando los valores de los grados de libertad disponible hasta alcanzar el valor deseado de la función objetivo. Por supuesto, para sistemas de gran complejidad esto resulta en tiempos de cómputo excesivos. Más aún, dado

el gran número de combinaciones posibles de variables, existe una gran probabilidad de caer en un óptimo local. Finalmente se encuentran los métodos de programación matemática, en la cual se busca la solución rigurosa del sistema de ecuaciones que modela el proceso, respetando las restricciones establecidas, y la minimización (o maximización) simultánea de la función objetivo. Esto lleva a encontrar usualmente el óptimo global del sistema, o soluciones cercanas al óptimo global, dependiendo de la naturaleza de la función objetivo y las restricciones del problema. Sin embargo, el costo en términos de tiempo se eleva conforme el modelo se hace más complicado, sin mencionar las dificultades para encontrar convergencia. Debido a esto, usualmente se requiere hacer simplificaciones a los modelos.

Capítulo 3

Índices de Desempeño

La evaluación del desempeño de un proceso no es tarea simple. Se deben seleccionar criterios adecuados que permitan determinar su potencial. Entre esos criterios uno de los más útiles es el costo total anual del proceso, el cual incluye la inversión requerida en equipos y los costos involucrados con servicios como agua, vapor, electricidad, entre otros. Asimismo, es importante que un esquema de producción sea no solo barato, sino también amigable con el ambiente. Una manera de determinar si esto ocurre es por medio de las emisiones de dióxido de carbono a la atmósfera, dado que este compuesto forma parte del grupo de gases de efecto invernadero. Por otra parte, un tercer criterio importante en sistemas donde existe conversión de energía térmica a trabajo (*e.g.* destilación) es la eficiencia termodinámica. A continuación se describirán los parámetros previamente mencionados así como sus respectivas metodologías de cálculo.

3.1. Eficiencia termodinámica

La destilación es un proceso de separación con un alto consumo de energía, lo cual impacta directamente sobre el costo final de un proceso. Diversos esfuerzos de investigación se han efectuado con el fin de reducir el requerimiento energético en los sistemas de destilación. Es posible conocer, por medio de un análisis termodinámico, el requerimiento mínimo de energía necesario para efectuar una separación. Entonces, es necesario contar con sistemas que se acerquen en la medida de lo posible a ese valor límite. Por supuesto, no es posible en un sistema real alcanzar dicho requerimiento de energía puesto que se trata de una situación ideal. Sin embargo, el índice descrito representa una medida importante del uso apropiado de energía térmica para efectuar una separación, con menores pérdidas de exergía.

3.1.1. Trabajo mínimo de separación

Considérese un sistema de separación cualquiera como el ilustrado en la Figura 3.1. El sistema es continuo con flujo en estado estacionario, consta de m corrientes, separándose j corrientes de una sola fase, en dos o más corrientes k que salen del proceso, las cuales tienen concentraciones diferentes entre sí y diferentes de aquellas de las corrientes de entrada.

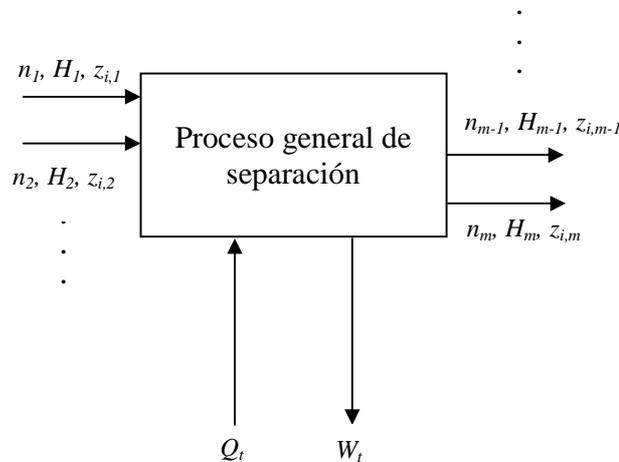


Figura 3.1. Proceso general de separación (Henley y Seader, 2000).

Despreciando los cambios de energía potencial, cinética y otras debidas al proceso, usando la primera ley de la termodinámica se tiene que:

$$\sum_{ent} n_j H_j + Q_t = \sum_{sal} n_k H_k + W_t \quad (3.1)$$

Donde n son los flujos molares, H son las entalpías molares, Q_t es el flujo total de calor y W_t es el flujo total de trabajo. Ahora bien, para un proceso ideal isotérmico y reversible, donde tanto el sistema como los alrededores se encuentran a T_0 , la segunda ley de la termodinámica establece que:

$$Q_t = T_0 \left[\sum_{sal} n_k S_k - \sum_{ent} n_j S_j \right] \quad (3.2)$$

donde S es la entropía molar.

Al sustituir (3.2) en (3.1) se obtiene una expresión para el flujo mínimo de trabajo que los alrededores tienen que proveer al sistema:

$$-W_{\min} = \sum_{sal} n_k H_k - \sum_{ent} n_j H_j - T_0 \left[\sum_{sal} n_k S_k - \sum_{ent} n_j S_j \right] \quad (3.3)$$

Así pues, el trabajo mínimo depende sólo de las condiciones de la alimentación y del producto. Se habla de trabajo mínimo puesto que el proceso es reversible, lo cual implica que no existen pérdidas de energía. Por otro lado, recordando la definición de la energía libre de Gibbs, $G = H - TS$, el balance de energía se transforma en:

$$-W_{\min} = \sum_{sal} n_k G_k - \sum_{ent} n_j G_j \quad (3.4)$$

La energía libre de Gibbs en una mezcla es la suma del producto de las fracciones molares por la energía libre molar parcial del componente respectivo, es decir:

$$G = \sum_i z_i \bar{G}_i \quad (3.5)$$

A su vez, la energía libre molar parcial está dada por:

$$\bar{G}_i = \bar{G}_i^0 + RT_0 \left[\ln f_i - \ln f_i^0 \right] \quad (3.6)$$

Si las corrientes de entrada y salida se encuentran todas a la misma presión, entonces las magnitudes de \bar{G}_i^0 y f_i^0 en el estado estándar son únicas para cada componente. Combinando las ecuaciones (3.4), (3.5) y (3.6) se obtiene:

$$-W_{\min} = RT_0 \left[\sum_{sal} n_k \left(\sum_i z_{i,k} \ln f_{i,k} \right) - \sum_{ent} n_j \left(\sum_i z_{i,j} \ln f_{i,j} \right) \right] \quad (3.7)$$

Donde $-W_{\min}$ es el trabajo mínimo que el sistema efectúa sobre los alrededores. Este trabajo mínimo corresponde a la menor cantidad posible de trabajo que el sistema sería capaz de

ejercer sobre los alrededores a partir del flujo de calor que entra al sistema y los cambios de entalpía y entropía en las corrientes involucradas en el proceso, si este fuera reversible. Por tanto, el trabajo mínimo implica un máximo aprovechamiento de la energía térmica para la separación.

3.1.2. Consumo de trabajo neto y eficiencia termodinámica

De lo anteriormente expuesto, resulta clara la utilidad de comparar los consumos de trabajo de un proceso con el trabajo mínimo requerido. Sin embargo, es sabido que la destilación, así como otros procesos de separación, requiere de calor para llevar a cabo su propósito. Así pues, resulta complejo hacer la comparación directa con el trabajo mínimo de separación. Para superar esta dificultad, es posible determinar un consumo de trabajo neto para el proceso real. Con este fin, considérese el fondo de una columna de destilación. Suponga que el medio de calefacción, en este caso vapor de agua, se encuentra a una temperatura constante T_s . Se obtendrá entonces el trabajo equivalente al servicio del rehervidor, W_{eq} , por medio de una analogía con una máquina térmica reversible (Figura 3.2). Para dicha máquina térmica se tiene:

$$W_{eq} = Q_{in} \left(1 - \frac{T_0}{T_s} \right) \quad (3.8)$$

donde el factor entre paréntesis es la eficiencia de Carnot. Para un proceso continuo en estado estacionario, la primera ley de la termodinámica establece que:

$$\Delta H = Q_0 + \sum_i Q_i + \sum (-W_s) \quad (3.9)$$

En la Ecuación (3.9), ΔH se refiere a variaciones de las corrientes de proceso, W_s es el trabajo de flecha u otro trabajo externo realizado por el proceso sobre los alrededores o viceversa, excluyendo el trabajo de flujo. Q_0 es el calor transmitido hacia o desde el proceso de un medio infinito a T_0 , y Q_i son los flujos de transmisión de calor hacia o desde el proceso de i reservorios a una temperatura T_i .

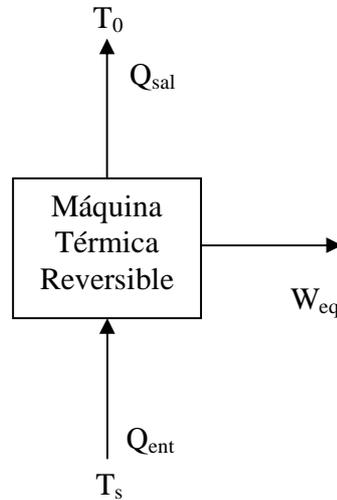


Figura 3.2. Máquina térmica reversible (Henley y Seader, 2000).

Ahora, de la segunda ley de la termodinámica se tiene:

$$\Delta S + \Delta S_0 + \sum_i \Delta S_i = \Delta S_{irr} \quad (3.10)$$

En la ecuación anterior, ΔS se refiere a cambios en el proceso, ΔS_0 a cambios en el medio infinito a T_0 , ΔS_i a cambios en los distintos reservorios a las temperaturas T_i , y finalmente ΔS_{irr} es la entropía generada debido a las irreversibilidades inherentes a cualquier proceso real. Ahora, sabiendo que $\Delta S = -Q/T$, y combinando (3.10) con (3.9) se obtiene:

$$\Delta B = \Delta H - T_0 \Delta S = \sum_i \left(1 - \frac{T_0}{T_i} \right) Q_i + \sum (-W_s) - T_0 \Delta S_{irr} \quad (3.11)$$

B se conoce como función de disponibilidad o exergía. El término $T_0 \Delta S_{irr}$ se conoce como trabajo perdido (LW). Así:

$$\Delta B = \sum_i \left(1 - \frac{T_0}{T_i} \right) Q_i + \sum (-W_s) - T_0 \Delta S_{irr} \quad (3.12)$$

El término en el que interviene Q_i corresponde al trabajo equivalente que se generaría si se suministrase Q_i hacia una máquina térmica reversible con salida a un medio a T_0 . El consumo de trabajo neto está dado por este trabajo equivalente junto con el trabajo de flecha:

$$(-W_{net}) = \sum \left(1 - \frac{T_0}{T_i} \right) Q_i + \sum (-W_s) = \Delta B + LW \quad (3.13)$$

Para un proceso de separación reversible, no hay pérdidas y por tanto $LW=0$, entonces $(-W_{net}) = \Delta B$. Sin embargo, para un proceso real $LW>0$, y entonces se define una eficiencia termodinámica como la variación de la exergía y el consumo de trabajo neto para el proceso real, entonces:

$$\eta = \frac{\Delta B}{(-W_{net})} \quad (3.14)$$

La relación anterior aplica sólo para ΔB positivo, lo cual es cierto en los procesos de destilación. Es importante establecer que el desarrollo anterior ha sido presentado para separación física. En caso de ocurrir una reacción química de manera simultánea con la separación, es posible que los efectos de la reacción sean absorbidos, en términos numéricos, en los valores de la entalpía y entropía de las corrientes de salida, así como en el término de calor que entra al sistema.

3.2. Emisiones de dióxido de carbono

Uno de los gases de efecto invernadero que mayor preocupación ha generado en los últimos años es el dióxido de carbono, debido principalmente a la gran cantidad de emisiones provocadas por la quema de combustibles fósiles. En 2005, la concentración de dióxido de carbono en la atmósfera llegó a un valor 35% mayor que la existente antes de la Revolución Industrial. (www.epa.gov).

En el caso de los procesos de producción, la energía que el proceso requiere es usualmente suministrada por vapor de agua, el cual se genera en calderas. La energía necesaria para la evaporación del agua se obtiene al quemar un combustible fósil. Como consecuencia, un proceso con altos requerimientos de energía necesitará altos flujos de vapor de calentamiento, para cuya obtención se requerirá una mayor cantidad de combustible. De esta forma, al llevarse a cabo la combustión del combustible, se libera una gran cantidad de dióxido de carbono a la atmósfera. Con el fin de cumplir con la normatividad ambiental correspondiente, es necesario contar con procesos que generen bajas cantidades de este gas, lo cual se logra reduciendo el consumo de energía del proceso.

La metodología de cálculo presentada a continuación fue propuesta por Gadalla *et.al.* (2005). Una vez que se conoce la cantidad de energía que debe entregar el vapor a proceso, es necesario calcular el calor que debe suministrar el combustible al agua de caldera para vaporizarla a la temperatura deseada. Este calor se obtiene por medio de un balance de energía:

$$Q_{Fuel} = \frac{Q_{proc}}{\lambda_{proc}} (h_{proc} - 419) \frac{T_{FTB} - T_o}{T_{FTB} - T_{Stack}} \quad (3.15)$$

Donde Q_{Fuel} es el calor que el combustible ha de entregar al agua de caldera, Q_{proc} es el calor que el vapor entregará a proceso, λ_{proc} y h_{proc} son el calor latente y la entalpía del vapor, respectivamente. Las unidades de λ_{proc} y h_{proc} son de energía sobre masa (kJ/kg). T_{FTB} es la temperatura de flama de los gases que abandonan la caldera, T_{Stack} es la temperatura de chimenea y T_o es la temperatura ambiente. Las temperaturas deben estar en grados centígrados (°C). Una vez conocida la cantidad de energía que el combustible debe transferir al vapor, es posible calcular la cantidad de dióxido de carbono emitido por medio de la siguiente relación:

$$[CO_2]_{Emiss} = \left(\frac{Q_{Fuel}}{NHV} \right) \left(\frac{C\%}{100} \right) \alpha \quad (3.16)$$

Donde $[CO_2]_{Emiss}$ es el dióxido de carbono emitido al quemar el combustible, en kg/s; NHV (kJ/kg) es el valor calórico neto del combustible; $C\%$ representa el contenido porcentual de

carbono del combustible; y α es la relación de las masas molares entre el CO_2 y el carbono, por tanto $\alpha = 3.67$.

3.3. Cálculo de costos de proceso

Al analizar una planta de producción resulta de gran utilidad poseer un estimado preliminar acerca del costo total que tendrá el proceso, con el fin de determinar su viabilidad. Por supuesto, resultaría muy complicado y poco práctico realizar este tipo de cálculos previos considerando cada uno de los gastos que involucra la instalación de una planta de proceso, tales como los equipos, los servicios, la tubería, la mano de obra, soldadura, etcétera. Tomando esto en cuenta, diversas metodologías han sido desarrolladas para efectuar un cálculo rápido y representativo de los costos que derivan del montaje de un proceso. Uno de los métodos más empleados es el propuesto por Guthrie, el cual resulta relativamente sencillo de emplear y arroja información acerca del costo de un proceso dado, permitiendo hacer la comparación con otras alternativas de producción con el fin de observar la factibilidad económica de cada opción. A continuación se presentará el método de Guthrie para el cálculo de costo de equipos, de acuerdo con lo presentado por Turton *et.al.* (1998).

3.3.1. Método de Guthrie: Cálculo de costo de equipos

El método de Guthrie ofrece una manera rápida de hacer una estimación de los costos del equipo necesario para un proceso. El método inicia con el cálculo de un costo base para el equipo en cuestión, considerando la construcción del mismo con acero al carbón y a una presión de una atmósfera. De forma general, el costo base se puede calcular por medio de una ecuación con la siguiente forma:

$$\log_{10} C_p = K_1 + K_2 \log_{10} A + K_3 (\log_{10} A)^2 \quad (3.17)$$

donde C_p es el costo base, K_i son factores que dependen del tipo específico de equipo, y A es un parámetro de capacidad que depende del propio equipo. En la Tabla 3.1 se presentan los parámetros de capacidad para diferentes tipos de equipos de proceso. Los factores K_i

dependen del tipo de equipo que se trate y de las características físicas y/o de operación del mismo. En el Apéndice A se muestran valores para dichos parámetros. En el caso de las columnas de destilación, el equipo que se debe calcular es: la coraza, los platos, el rehervidor y el condensador. El costo base de los platos se calcula de manera diferente al resto de los componentes de la columna:

$$C_p = 235 + 19.80D + 75.07D^2 \quad (3.18)$$

donde D es el diámetro de la columna.

Tabla 3.1. Parámetros de capacidad para algunos equipos.

Equipo	Parámetro de capacidad	Unidades
Bombas	Potencia de freno	kW
Intercambiadores de calor	Área	m ²
Recipientes de proceso	Longitud o Altura	m

Una vez que se conoce el costo base de los equipos, es necesario obtener diversos factores que serán auxiliares para establecer las características reales del equipo. Uno de ellos es el factor de presión, el cual de manera general es:

$$\log_{10} F_p = C_1 + C_2 \log_{10} P + C_3 (\log_{10} P)^2 \quad (3.17)$$

Siendo F_p el factor de presión, C_i son factores que dependen del tipo de equipo (ver Apéndice A) y P es la presión manométrica (generalmente en barg). Para el cálculo del factor de presión en bombas se tiene una ecuación distinta:

$$F_p = C_1 + C_2 \log_{10} P + C_3 (\log_{10} P)^2 \quad (3.18)$$

Asimismo, el factor de presión para recipientes de proceso tiene una forma diferente, la cual es, para $3.7 < P < 400$ barg:

$$F_p = 0.5146 + 0.6838 \log_{10} P + 0.2970 (\log_{10} P)^2 + 0.0235 (\log_{10} P)^6 + 0.0020 (\log_{10} P)^8 \quad (3.19)$$

Para $-0.5 < P < 3.7$ barg, $F_p = 1.00$, y para $P < -0.5$ barg, $F_p = 1.25$. Un factor adicional que es necesario conocer es el factor de material, F_M , el cual depende del tipo de material empleado para la construcción del equipo. Para la determinación del factor de material, véase el Apéndice A. Por medio de los factores previamente descritos se logra modificar el costo base con el fin de considerar la presión de operación y el material de construcción. Una vez que se conocen estos factores, se procede a calcular el costo de módulo desnudo de la siguiente manera:

$$C_{BM}^0 = C_p F_{BM}^0 = C_p (B_1 + B_2 F_M F_p) \quad (3.20)$$

Donde C_{BM}^0 es el costo de módulo desnudo, el cual considera costos directos e indirectos del equipo en cuestión. F_{BM}^0 es el factor de módulo desnudo y B_1 , B_2 son factores que dependen del tipo de equipo. Para el caso de los platos de una columna, el costo de módulo desnudo se obtiene de la manera siguiente:

$$C_{BM}^0 = C_p N F_{BM} F_q \quad (3.21)$$

En la Ecuación (3.21), N es el número de platos, F_{BM} es el factor de módulo desnudo, el cual depende del material de construcción de los platos, y F_q un factor de cantidad que depende del número de platos en la columna. Para el caso de equipo de recuperación de potencia, el costo de módulo desnudo se determina de la siguiente forma:

$$C_{BM}^0 = C_p F_{BM} \quad (3.22)$$

De manera general, el costo de módulo desnudo corresponde a los diferentes equipos de proceso requeridos, con las dimensiones, materiales y presiones reales. Sin embargo, es necesario considerar también algunos costos adicionales, los cuales están dados básicamente por contingencias y diversas cuotas, entre ellas aquellas dadas por el contratista. Se recomienda considerar un 18% del costo de módulo desnudo destinado a estos costos, por lo cual se tiene un costo total de módulo como:

$$C_{TM} = 1.18 \sum_{i=1}^n C_{BM,i}^0 \quad (3.23)$$

Ahora, el costo que se ha obtenido hasta ahora es el correspondiente a la modificación de una planta ya existente. Sin embargo, si se desea incluir los costos que involucraría la construcción de una nueva planta, es decir el terreno, desarrollo del sitio, construcciones auxiliares, entre otros, se debe incluir un costo extra, el cual se considera como un 35% del costo base de cada equipo. Así pues:

$$C_{GR} = 1.18 \sum_{i=1}^n C_{BM,i}^0 + 0.35 \sum_{i=1}^n C_p \quad (3.24)$$

Las correlaciones de costo proporcionados por Turton *et.al.* (1998) se determinaron para el año 1996. Es necesario tomar en cuenta la variación del valor del dinero con el tiempo debida a los cambios en las condiciones económicas (refiriéndose a la inflación como principal factor de cambio). Para actualizar el costo se emplea la siguiente relación:

$$C_{2009} = C_{1996} \left(\frac{I_{2009}}{I_{1996}} \right) \quad (3.25)$$

donde C_i representa el costo para el año dado, e I_i es el índice de costo de planta, el cual se emplea para ajustar los resultados obtenidos en el cálculo de costos y considerar los efectos de la inflación. Existen diferentes índices de costo de planta. Uno de los más utilizados es el publicado por la revista *Chemical Engineering*.

Una vez que se han hecho los ajustes necesarios se obtiene el costo final de equipos. Como última etapa del cálculo es necesario anualizar el costo de capital (costo de los equipos).

Para llevar a cabo la anualización se debe conocer el tiempo de recuperación de la inversión que se efectuará. Esto se puede calcular si se conoce la manera en que ha de comportarse la inversión con el tiempo, de la siguiente manera:

$$F_n = P(1+i)^n \quad (3.26)$$

En la ecuación anterior n es el número de años, F_n es el valor que tendrá la inversión después de n años, i es la tasa de interés y P es la inversión inicial. Por supuesto, no siempre es posible contar con información suficiente sobre la fluctuación de los diversos indicadores económicos, por lo cual es usual fijar el tiempo de recuperación para un periodo entre 5 y 10 años.

3.3.2. Cálculo de costo de servicios

Una vez que se tiene un estimado del costo que tendrán los equipos del proceso de interés, es necesario calcular el costo de los servicios auxiliares. Entre éstos se incluyen el agua de enfriamiento, electricidad, vapor, fluidos térmicos, etcétera. En general, el vapor es el servicio que representa un mayor costo debido a que este debe generarse a partir de agua en estado líquido, empleando algún combustible para vaporizarla. El flujo de vapor necesario para cumplir con los requerimientos energéticos de un sistema se calcula por medio de un balance de energía:

$$W = \frac{Q_{cal}}{\lambda_{vap}} \quad (3.27)$$

en el que W es el flujo de vapor, Q_{cal} es el requerimiento energético del sistema al cual el vapor ha de suministrar calor y λ_{vap} es el calor latente del vapor a utilizarse (el cual dependerá principalmente del nivel de temperatura necesario y como consecuencia de la presión). Ahora sólo es necesario calcular el costo del vapor:

$$C_{vap} = W * C_{unit} * \left(8760 \frac{h}{año}\right) \quad (3.28)$$

donde C_{vap} el costo anualizado del vapor, C_{unit} el costo unitario del vapor; se han considerado 8760 horas de operación al año, quedando las restantes como tiempo de paro por mantenimiento o paro de emergencia. Ahora bien, para calcular el costo de agua de enfriamiento, es necesario primero conocer el flujo de agua que se requiere:

$$w = \frac{Q_{enf}}{C_p \Delta T_{H_2O}} \quad (3.29)$$

En la Ecuación (3.28), w es el flujo de agua, Q_{enf} es la cantidad de energía que se ha de retirar del sistema, C_p es la capacidad calorífica del agua y ΔT_{H_2O} es el cambio de temperaturas que tendrá el agua al pasar por el equipo, normalmente un intercambiador de calor. El costo de este servicio de enfriamiento está dado por:

$$c_{H_2O} = w * c_{unit} * \left(8760 \frac{h}{año}\right) \quad (3.30)$$

Siendo c_{H_2O} el costo anualizado del agua y c_{unit} el costo unitario del agua. Tanto el costo unitario del vapor como el del agua se puede encontrar en diversas fuentes (Turton et. al., 2009) para vapor de diversas presiones y diferentes tipos de agua. Por supuesto, es deseable que dichos costos se encuentren actualizados. En el caso del costo de electricidad, este se puede calcular fácilmente de la siguiente manera:

$$C_{elec} = kWh * CE_{unit} * \left(8760 \frac{h}{año}\right) \quad (3.31)$$

donde kWh es el consumo total de electricidad y CE_{unit} representa el costo por kilowatt-hora de electricidad. Una vez que se conocen los costos para el vapor y el agua, se calcula el costo total de servicios como la suma de éstos:

$$C_{serv} = C_{vap} + c_{H_2O} + C_{elec} \quad (3.32)$$

Finalmente, el costo total de operación del sistema será la suma del costo anualizado de equipos y el costo de servicios:

$$C_{TOT} = C_{GR} + C_{serv} \quad (3.33)$$

Capítulo 4

El Proceso Saka-Dadan

4.1. Introducción

Los procesos convencionales para la producción de biodiesel involucran generalmente el uso de un catalizador. Los distintos catalizadores usados con este fin se pueden clasificar como catalizadores básicos o bien como catalizadores ácidos, siendo los más comunes el hidróxido de sodio, hidróxido de potasio y el ácido sulfúrico. Sin embargo, existen ciertas desventajas en el uso de catalizadores para llevar a cabo las reacciones de transesterificación y esterificación. Una de las principales desventajas es la baja velocidad de reacción pues, debido a la formación de dos fases líquidas, se tiene una alta resistencia a la transferencia de masa. Un segundo inconveniente es que, una vez concluida la reacción, es necesario llevar a cabo la separación del catalizador, así como el lavado y neutralización del biodiesel. Por otra parte, los catalizadores básicos son muy sensibles a la presencia de ácidos grasos libres y agua en la materia prima. La presencia de ácidos grasos libres en 2% en peso o más puede ocasionar una reacción de saponificación con el catalizador básico (Marchetti *et.al*, 2007). Esto, por supuesto, dificulta aún más la purificación de los productos a la vez que causa el consumo del catalizador. Por otra parte, la presencia de agua puede ocasionar la hidrólisis de los triglicéridos en la alimentación, produciendo más ácidos grasos libres.

Tomando en consideración los inconvenientes previamente mencionados, diversas investigaciones se han llevado a cabo con el fin de desarrollar procesos de producción de biodiesel por medio de los cuales sea posible evitar el uso de catalizadores. Una posibilidad es el uso de alcoholes a condiciones de alta temperatura y presión, cercanas o superiores a su punto crítico. En la actualidad existen diversos métodos que involucran el uso de

alcoholes a condiciones supercríticas, algunos de los cuales emplean co-solventes (Han *et.al.*, 2005, Yin *et.al.*, 2008, Imahara *et.al.*, 2009). Dos de los métodos en los cuales se usan alcoholes a condiciones supercríticas se discuten a continuación.

El primero de ellos se conoce como proceso Saka o método de un paso (Saka *et.al.*, 2006), y consiste en la transesterificación de los triglicéridos presentes en aceites vegetales y/o grasas animales, obteniendo alquil ésteres y glicerol. De manera simultánea, los ácidos grasos libres se esterifican para producir alquil ésteres. A una presión de 20 MPa y temperaturas de aproximadamente 350°C, la conversión a metil ésteres supera el 97%. A las condiciones de la reacción, la resistencia a la transferencia de masa es muy pequeña, por lo cual la reacción se lleva a cabo en muy corto tiempo. Sin embargo, dadas las condiciones altas de presión y temperatura, se requieren materiales especiales para llevar a cabo el proceso. Por otra parte, estudios posteriores han demostrado que temperaturas superiores a 300°C ocasionan la isomerización y descomposición de los metil ésteres que conforman el biodiesel, resultando en un combustible con malas propiedades de flujo en frío (Imahara *et.al.*, 2008). Debido a lo anterior, se ha desarrollado un proceso alternativo con condiciones menos severas de temperatura y presión, el cual se conoce como proceso Saka-Dadan.

4.2. El proceso Saka-Dadan

El proceso Saka-Dadan fue propuesto originalmente por Kusdiana *et.al.* (2004). Su principal característica es que consta de dos etapas de reacción. En una primera etapa los triglicéridos contenidos en la materia prima (aceite vegetal o grasa animal) son hidrolizados con agua a condiciones subcríticas, obteniéndose ácidos grasos libres y glicerol. La relación aproximada de agua/triglicéridos debe ser de 1/1 en volumen (Minami y Saka, 2006). La reacción de hidrólisis se lleva a cabo en tres pasos subsecuentes, iniciando con la conversión de triglicéridos a diglicéridos, la posterior conversión de diglicéridos a monoglicéridos y finalmente la obtención de los ácidos grasos libres a partir de los monoglicéridos. Una representación simplificada de los pasos en esta reacción se presenta en la Figura 4.1, donde R^1 , R^2 y R^3 son cadenas de ácidos grasos, las cuales pueden ser

iguales o diferentes entre sí. En la Tabla 4.1 se presentan algunas cadenas de ácidos grasos comúnmente encontradas en los triglicéridos. Una vez que se ha llevado a cabo la reacción de hidrólisis, el subproducto glicerol es separado de la fase de aceite junto con cierta cantidad de agua. Posteriormente, los ácidos grasos se introducen a un reactor de esterificación donde reaccionan con metanol a condiciones supercríticas, obteniéndose los metil ésteres correspondientes. Bajo esas condiciones, el metanol se debe alimentar en una proporción aproximada de 0.9/1 en volumen con respecto a los ácidos grasos para obtener el mejor rendimiento de reacción (Minami y Saka, 2006). Las reacciones globales involucradas en el proceso se presentan en la Figura 4.2. Tanto la reacción de hidrólisis como la de esterificación se llevan a cabo a una temperatura de 270°C y una presión de 7 a 20 MPa. En la Figura 4.3 se muestra un diagrama simplificado del proceso. Resulta claro que el número de equipos de proceso necesarios es menor al correspondiente para el proceso catalítico. Además, dado que no se utiliza catalizador, la purificación del biodiesel consta básicamente en la eliminación del agua producto de la reacción de esterificación y el metanol en exceso.

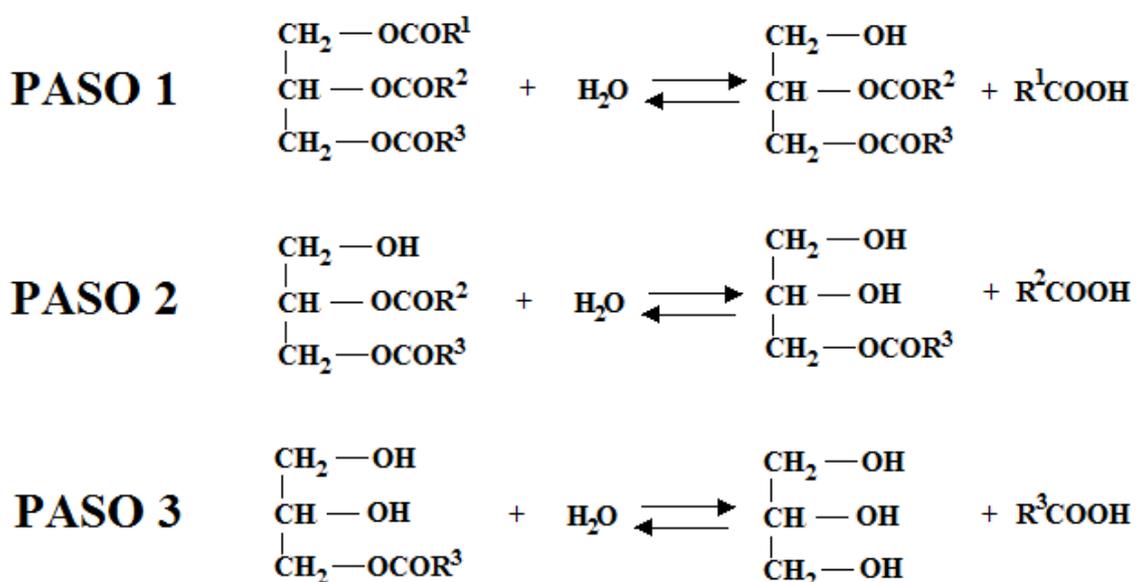


Figura 4.1. Pasos de la reacción de hidrólisis de triglicéridos.

Tabla 4.1. Cadenas de ácidos grasos.

Ácido	Número de carbonos y dobles enlaces	Representación de la cadena
Palmítico	16:0	$-(\text{CH}_2)_{14} - \text{CH}_3$
Estearico	18:0	$-(\text{CH}_2)_{16} - \text{CH}_3$
Oléico	18:1	$-(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3$
Linoléico	18:2	$-(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$
Linolénico	18:3	$-(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$

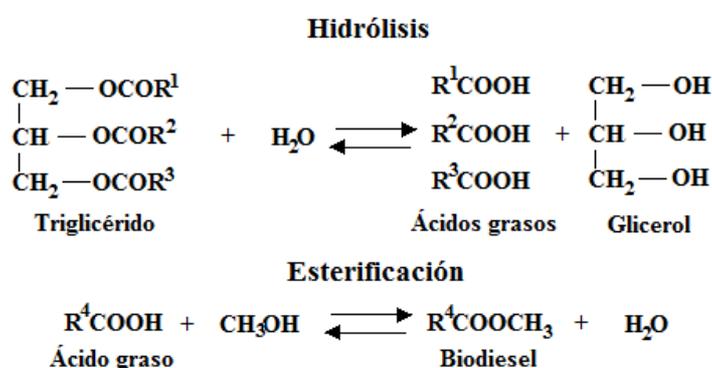


Figura 4.2. Reacciones globales involucradas en la producción de biodiesel por el método Saka-Dadan.

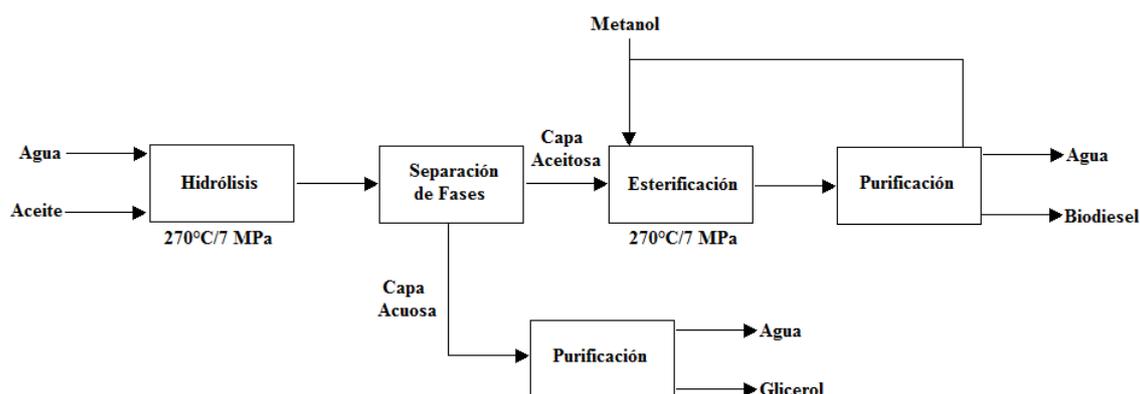


Figura 4.3. Diagrama simplificado del proceso Saka-Dadan.

El llevar a cabo la reacción de esterificación con alcoholes a condiciones supercríticas presenta un número importante de ventajas sobre el método catalítico convencional. Dado que la reacción se lleva a cabo en una sola fase, la resistencia a la transferencia de masa es menor, lo cual resulta en velocidades de reacción mayores. Además, la cantidad de metanol en exceso que debe alimentarse es también considerablemente menor a la correspondiente al método catalítico, debido a que los mismos ácidos grasos actúan como un catalizador ácido, mejorando el rendimiento con bajas cantidades de metanol en exceso. Por otra parte, dado que el objetivo de la reacción de hidrólisis es obtener ácidos grasos libres, la presencia de estos en la materia prima no produce reacciones indeseables, contrario a lo que ocurre en la producción catalítica donde se puede tener la reacción de saponificación. Asimismo, se ha mostrado que la presencia de agua en la materia prima no afecta el rendimiento de la reacción (Kusdiana y Saka, 2004). Por tanto, el proceso resulta ser muy adecuado para convertir grasas animales y aceites de reuso, los cuales contienen altas concentraciones de ácidos grasos libres y agua. Por otra parte, el proceso en dos pasos presenta ventajas adicionales sobre el proceso en un paso, entre las principales se encuentran las condiciones de reacción menos severas, lo cual permite el uso de acero inoxidable en los equipos (Saka *et.al.*, 2006). Además, en el caso del proceso en un paso, al ocurrir la reacción de transesterificación el glicerol reacciona con los metil ésteres produciendo monoglicéridos y así sucesivamente de manera inversa hasta llegar a triglicéridos, reduciendo el rendimiento de la reacción. Esto no ocurre en el proceso en dos pasos, puesto que el glicerol es retirado después de la reacción de hidrólisis.

No obstante las ventajas del proceso de dos etapas, debido a las severas condiciones de la reacción, el proceso requiere cantidades considerables de energía, lo que, junto con los precios de la materia prima, impacta de manera directa el costo final del biodiesel.

4.3. Intensificación del proceso Saka-Dadan

En la Figura 4.3 se observa que la etapa de esterificación en el proceso Saka-Dadan consta básicamente de un sistema de reacción y la posterior purificación del biodiesel. Existen alternativas para reducir el consumo de energía y los costos del proceso por medio del uso

de equipos que lleven a cabo funciones múltiples. Al desarrollo de este tipo de esquemas se le conoce como Intensificación de Procesos. En el caso del proceso Saka-Dadan, analizando la estructura del proceso es posible establecer el uso de destilación reactiva para llevar a cabo la producción de biodiesel y la separación del agua y el metanol, así como el resto de las impurezas. Dado que no existe formación de dos fases líquidas, la separación solo se lleva a cabo entre la fase líquida y vapor. Así mismo, considerando la alta velocidad de reacción, se prevé que el número de etapas reactivas sería bajo, así como la retención necesaria para obtener altas conversiones. Por otra parte, aún cuando el metanol se encuentra en un estado cercano o superior al punto crítico, la reacción se lleva a cabo primordialmente en fase líquida, asegurando un contacto adecuado entre los reactivos. Un esquema simplificado de un proceso propuesto para la producción de biodiesel por el método Saka-Dadan con destilación reactiva se presenta en la Figura 4.4. Modificaciones adicionales pueden hacerse a la columna de destilación reactiva con el fin de reducir el consumo de energía por medio de acoplamientos térmicos. En ese caso, el esquema base sigue siendo el de la Figura 4.4. El desarrollo de los diferentes sistemas de destilación reactiva se presentará en capítulos posteriores.

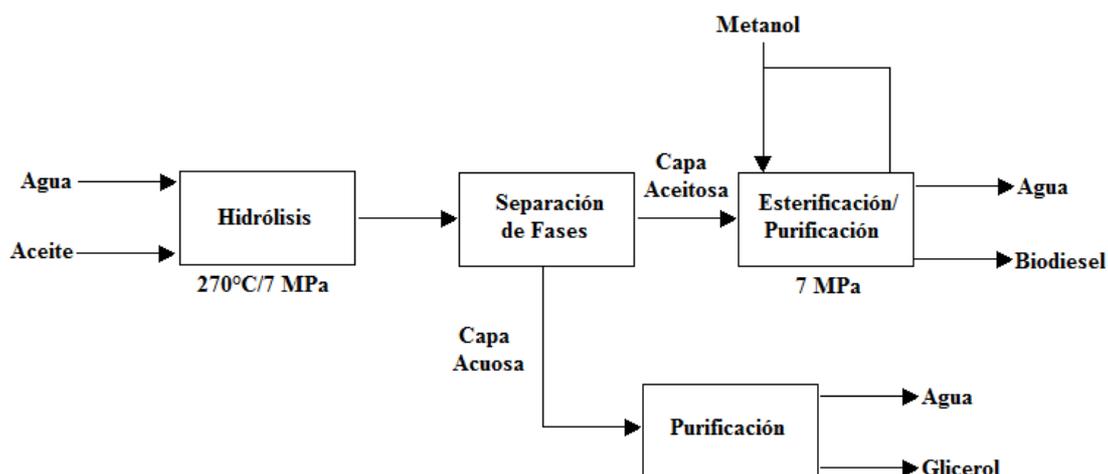


Figura 4.4. Diagrama simplificado del proceso Saka-Dadan con destilación reactiva.

Capítulo 5

Metodología

5.1. Introducción

En este capítulo se presentará la metodología empleada para el análisis del proceso bajo consideración. Se comenzará revisando la etapa de simulación preliminar del proceso, suponiendo en una primera instancia que la reacción se lleva a cabo en equilibrio y posteriormente simulando la reacción por medio de un modelo cinético de primer orden. Después se presentará el cálculo de los índices de desempeño para los diversos casos estudiados, seguido por la descripción de la metodología propuesta para el diseño de las columnas de destilación reactiva con acoplamiento térmico, así como su aplicación y las alternativas consideradas para la optimización de dichos esquemas. Finalmente se presentará un método para el análisis preliminar del ciclo de vida del proceso y las modificaciones propuestas.

5.2. Simulación del proceso

Con el fin de determinar la factibilidad de los procesos de producción de biodiesel que incorporan sistemas de destilación reactiva con acoplamiento térmico, se realizó la simulación de los mismos en el simulador comercial Aspen One[®] V. 7.0. La simulación del proceso se llevó a cabo en dos etapas: En la primera se consideró que la reacción se lleva hasta el equilibrio, con el fin de observar el comportamiento termodinámico de la mezcla así como analizar la distribución de los componentes en las columnas. En una segunda etapa se llevó a cabo el estudio de los sistemas empleando un modelo cinético de primer

orden. A continuación se presenta la metodología usada para diseñar y analizar los distintos procesos bajo estudio.

5.2.1. Reacción en equilibrio químico

Una parte importante en el análisis previo a las simulaciones consiste en la selección de un modelo termodinámico adecuado para la predicción de las propiedades físicas de la mezcla y del equilibrio entre las fases involucradas. Siguiendo las recomendaciones presentadas por Carlson (1996), y probando diferentes modelos para predecir las propiedades de los componentes de la mezcla como sustancias puras, se seleccionó el modelo de coeficientes de actividad NRTL para la representar la fase líquida y la ecuación de Redlich-Kwong para modelar la fase vapor. Una importante ventaja del modelo NRTL es que para el sistema bajo estudio predice el número apropiado de fases, lo cual resulta importante dada la existencia de dos fases líquidas en el reactor de hidrólisis y en el decantador. Los parámetros desconocidos de la ecuación NRTL fueron calculados empleando el método de contribución de grupos UNIFAC. Asimismo, para los fines de la simulación se consideró como materia prima la trioleína, puesto que se trata de un triglicérido contenido en una importante proporción en diversos aceites vegetales como el de canola, ajonjolí, cacahuate, entre otros. Lo anterior puede verificarse en la Tabla 5.1, que muestra la composición de aceites vegetales y grasa animales. La cifra que representa cada ácido graso indica el número de carbonos presente en la cadena así como el número de enlaces dobles presentes. Así, entre los ácidos grasos que componen los aceites vegetales se encuentran el ácido palmítico (16:0), el ácido esteárico (18:0), el ácido oléico (18:1) y el ácido linoléico (18:2), presentes tanto en forma de ácidos grasos libres como en las cadenas constituyentes de los triglicéridos.

5.2.1.1. Proceso Saka-Dadan

Una vez seleccionado el método de cálculo de equilibrio líquido-vapor, se comienza la simulación en Aspen One, llevando la materia prima (trioleína, agua y metanol) desde

condiciones atmosféricas (1 atm y 25°C) hasta las condiciones de reacción (7 MPa = 69 atm y 270 °C); utilizando para ello los módulos *Pump* y *Heater*, de las carpetas *Pressure Changers* y *Heat Exchangers*, respectivamente. Posteriormente se introduce la trioleína y el agua al reactor de hidrólisis, el cual se simula como un reactor de equilibrio con el módulo *RGibbs*. El reactor opera a una temperatura constante de 270°C y 7 MPa de presión.

Tabla 5.1. Composición porcentual de algunos aceites vegetales y grasas animales (adaptado de Demirbas, 2005).

Aceite o grasa	16:0	16:1	18:0	18:1	18:2	18:3	Otros
Algodón	28.7	0	0.9	13.0	57.4	0	0
Canola	3.5	0	0.9	64.1	22.3	8.2	0
Alazor	7.3	0	1.9	13.6	77.2	0	0
Girasol	6.4	0.1	2.9	17.7	72.9	0	0
Ajonjolí	13.1	0	3.9	52.8	30.2	0	0
Linaza	5.1	0.3	2.5	18.9	18.1	55.1	0
Palma	42.6	0.3	2.5	18.9	18.1	55.1	0
Castor	1.1	0	3.1	4.9	1.3	0	89.6
Soya	13.9	0.3	2.1	23.2	56.2	4.3	0
Cacahuete	11.4	0	2.4	48.3	32.0	0.9	4.0
Sebo	24-32	0	20-25	37-43	2-3	0	0-17
Grasa amarilla	23.2	3.8	12.9	44.3	6.9	0.7	8.2
Grasa café	22.8	3.1	12.5	42.4	12.1	0.8	6.3

Al reactor de hidrólisis se alimenta una corriente de 46 kmol/h de trioleína, la cual reacciona con un exceso de 2476 kmol/h de agua, de acuerdo con la relación volumétrica de 1/1 establecida por Minami y Saka (2006) para desplazar el equilibrio de la reacción hacia el lado de los productos. Se establece la formación de dos fases líquidas, una conteniendo agua y glicerol y la otra ácido oléico, trioleína, dioleína y monooleína. La distribución final de las fases, por supuesto, estará determinada por el equilibrio líquido-líquido. Al ocurrir la reacción de hidrólisis se obtienen 138 kmol/h de ácido oléico y 46 kmol/h de glicerol. Se forman dos fases líquidas, una fase acuosa conteniendo principalmente agua y glicerol, y una fase aceitosa con el ácido graso y cierta cantidad de agua. Dichas fases se separan en un decantador, simulado con el módulo *Decanter* de la carpeta *Separators*. Se ha establecido la operación del decantador a las condiciones de la reacción, 7 MPa y 270°C, considerando como componentes clave para la separación al agua y el glicerol, puesto que son los que

conforman la fase acuosa. La corriente que contiene al glicerol se lleva a una etapa de purificación, mientras que la corriente con los ácidos grasos entra a un reactor de esterificación junto con la corriente de metanol a 7 MPa y 270°C. Dicho reactor se simula por medio del módulo *RStoic*, empleando una proporción de 0.9/1 en volumen (3/1 molar) de metanol/ácido oléico, de acuerdo con lo recomendado por Minami y Saka (2006). Dicha relación implica un exceso de cerca del 33% de metanol con respecto al ácido oléico. Se establece una conversión deseada de 97% del ácido oléico, sin embargo es necesario tener en cuenta que dicha conversión estará limitada por el equilibrio químico.

La corriente de salida del reactor de esterificación se introduce en una columna de destilación para eliminar el contenido de agua en ella. Dicha columna se simula usando el módulo *RadFrac* de la carpeta *Columns*. La corriente de fondos de la columna de destilación consta básicamente de metil oleato y metanol, y es enviada a un tanque flash a baja presión, donde el metanol es vaporizado y en la corriente líquida se obtiene el biodiesel. La separación se lleva a cabo de manera tal que el biodiesel cumpla con las especificaciones presentadas en la Tabla 5.2. El diagrama de la simulación se presenta en la Figura 5.1.

Tabla 5.2. Especificaciones de pureza para el biodiesel (adaptado de Vicente et. al., 2004).

Componente	Especificación	Estándar
Agua y sedimentos	0.05 max vol. %	ASTM
Glicerol libre	0.020 max wt. %	ASTM/ EN 14214
Glicerol total	0.25 max wt. %	ASTM/ EN 14214
Monoglicéridos	0.8 max wt. %	EN 14214
Diglicéridos	0.2 max wt. %	EN 14214
Triglicéridos	0.2 max wt. %	EN 14214
Metanol	0.2 max wt. %	EN 14214

5.2.1.2. Proceso de destilación reactiva

Una vez simulado el proceso convencional, se prosigue integrando el sistema de esterificación y el de separación en un solo equipo. Las simulaciones del proceso usando una columna de destilación reactiva para producir biodiesel se llevaron a cabo tomando

como base el sistema convencional previamente mencionado. La corriente aceitosa que sale del decantador se alimenta a una columna de destilación reactiva junto con la corriente de metanol. La mezcla de alimentación contiene principalmente ácido oléico, agua y un poco de glicerol, los cuales, junto con el metanol y el metil oleato que se forma como producto, hacen una mezcla de cinco componentes.

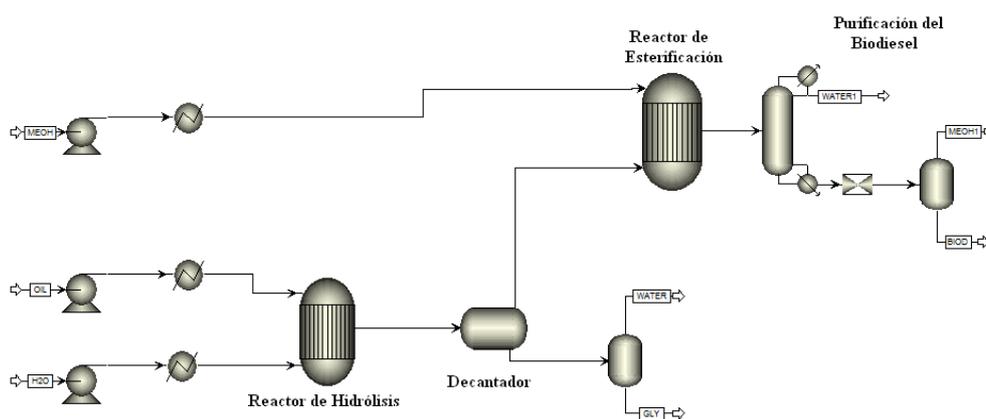


Figura 5.1. Diagrama de la simulación del proceso de producción de biodiesel por el método Saka-Dadan con equilibrio.

La columna de destilación reactiva se simuló empleando el módulo *RadFrac* de la carpeta *Columns*. Debido a la complejidad de la mezcla en cuanto al número de componentes, no es posible emplear un método gráfico para llevar a cabo el diseño de la columna de destilación reactiva. Así pues, para obtener un diseño preliminar de dicha columna se efectuaron pruebas con el número de etapas y con la distribución de los flujos. Se obtuvo como mejor opción, en cuanto a la reducción en el consumo de energía, la configuración que involucra la separación de toda el agua como producto de domo, parte del metanol como producto lateral y una mezcla de metanol y metil oleato como producto de fondos. Se seleccionó esta distribución debido a que, si la carga térmica se incrementaba para obtener metil oleato de alta pureza en los fondos, la temperatura se incrementaba a valores mayores que 300°C, temperatura a la cual puede ocurrir la isomerización del metil oleato a su forma *trans*. Dicho isómero es indeseable debido a sus malas propiedades de fluido frío (Imahara *et.al.*, 2008). De esta forma, las temperaturas en la columna de destilación reactiva deben ser menores que 300°C. El número de etapas reactivas se fijó de manera que se alcanzara una

conversión de ácido oléico a metil oleato superior al 97%. Por otra parte, la alimentación de aceite se fijó en la segunda etapa de la columna, tomando como primera etapa el condensador. Asimismo, la corriente de alimentación de metanol se fijó en el fondo de la columna debido a que en esa posición se presenta el menor consumo de energía. La columna opera a una presión de 7 MPa, con una caída de presión de 10 psia. La reacción es definida como una reacción de tipo *REAC-DIST*. La conversión se fija en un valor deseado de 97%; sin embargo, ésta puede variar dependiendo de las limitaciones del equilibrio químico. El producto obtenido en el rehervidor de la columna es un biodiesel de aproximadamente 90% de pureza en masa, el cual se introduce finalmente a un tanque de vaporización para eliminar las impurezas restantes. El diagrama de este proceso se muestra en la Figura 5.2.

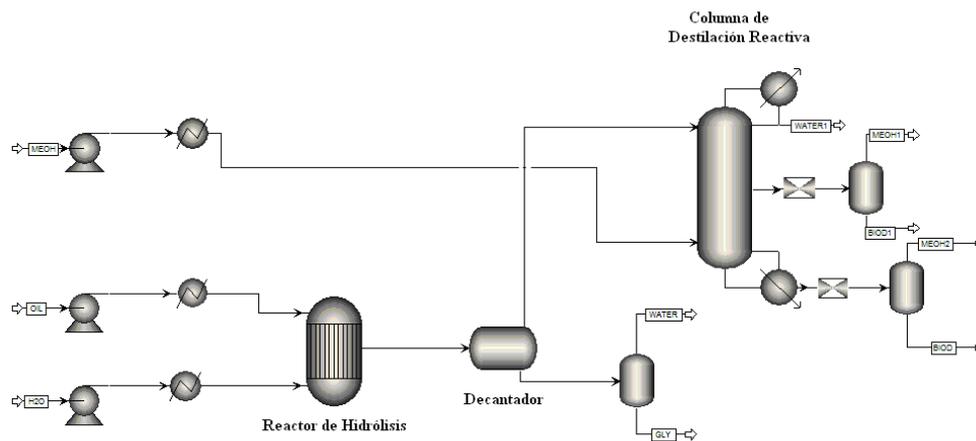


Figura 5.2. Diagrama de la simulación del proceso de producción de biodiesel por el método Saka-Dadan usando destilación reactiva con equilibrio.

5.2.1.3. Destilación reactiva con acoplamiento térmico

Tomando como base el proceso con destilación reactiva, se propuso un esquema equivalente con una columna Petlyuk reactiva. Para realizar las simulaciones se requiere un diseño inicial que proporcione datos como el número de etapas en la columna principal y en el prefraccionador, así como las etapas en las cuales la reacción ocurre. Esto se llevó a cabo

por medio de un rearrreglo de etapas en la columna de destilación reactiva, tomando una sección de la columna para formar el prefraccionador de la columna Petlyuk, tal como se muestra en la Figura 5.3.

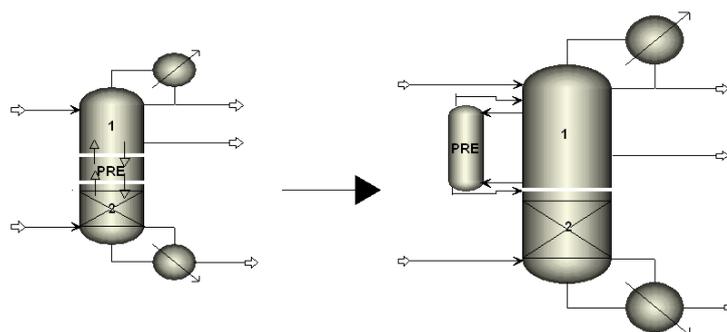


Figura 5.3. Diseño de la columna Petlyuk reactiva por rearrreglo de etapas de la columna reactiva.

En el prefraccionador, el flujo de líquido que viene de la columna principal (FL1) entra por el domo y el flujo de vapor que viene de la columna principal (FV2) entra por el fondo. La reacción se lleva a cabo en la sección de agotamiento de la columna principal, pues si esta se trata de llevar a cabo en el prefraccionador manteniendo las alimentaciones en la columna principal se obtiene entonces una conversión muy baja. Asimismo, si se intenta llevar a cabo la reacción en el prefraccionador alimentando en este mismo, las etapas de la columna principal se secan.

La ubicación de los flujos de interconexión en la columna principal se determinó por medio de un análisis paramétrico; en dicho análisis se modifica la posición de los mismos de manera que se lograse la convergencia de la simulación y un bajo consumo de energía, a la vez que se mantiene la conversión y pureza de biodiesel deseada. En la Figura 5.4 se muestra el proceso completo usando el sistema Petlyuk reactivo.

Al haberse fijado la pureza del biodiesel requerida, se llevó a cabo la optimización de los flujos de interconexión de la columna Petlyuk, manteniendo fijo el valor del flujo de vapor

que sale de la columna Petlyuk (FV2) y variando el valor del flujo de líquido de salida (FL1) hasta encontrar un mínimo local en el consumo de energía. Posteriormente, se modifica FV2 y se vuelven a probar diversos valores para FL1, siguiendo de esta manera hasta encontrar el menor consumo de energía posible.

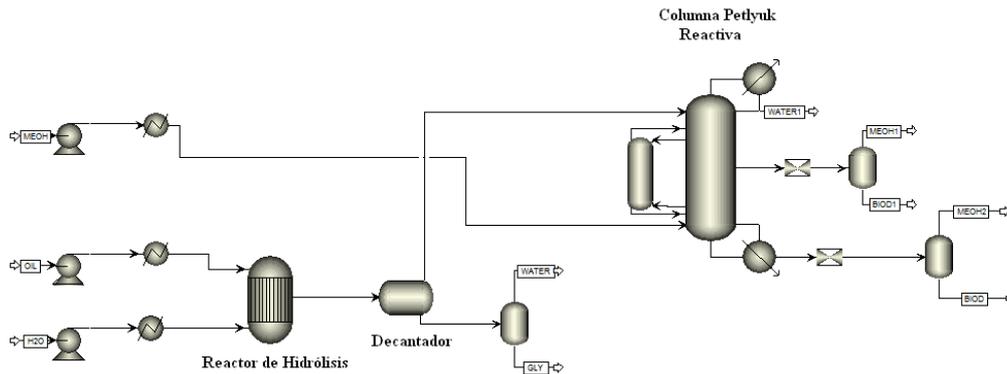


Figura 5.4. Diagrama de la simulación del proceso de producción de biodiesel por el método Saka-Dadan usando un sistema Petlyuk reactivo con equilibrio.

5.2.2. Reacción con modelo cinético

Ya determinada la viabilidad en cuanto al uso de sistemas intensificados para producir biodiesel por el método de Saka-Dadan, el sistema se analiza ahora considerando que la reacción se lleva a cabo siguiendo un modelo cinético de primer orden, de la forma:

$$\frac{dC_{MEOL}}{dt} = kC_{OLAC} \quad (5.1)$$

Este modelo cinético se propone debido a la semejanza que presentan las curvas de rendimiento experimentales obtenidas por Minami y Saka (2006) con un modelo de primer orden, dado que el metanol se alimenta en exceso con respecto al ácido oléico. Asimismo, los valores reportados para la constante de velocidad de reacción, k , corresponden a una reacción de pseudo-primer orden. La validación de estas consideraciones se presentará en el capítulo siguiente. La reacción analizada es la esterificación del ácido oléico:



Siendo OLAC el ácido oleico, MEOH el metanol y MEOL el metil oleato. Al igual que la mayoría de reacciones de esterificación, esta reacción es de naturaleza reversible, sin embargo el metanol actúa como un inhibidor de la reacción en sentido inverso. Debido a esto, el modelo cinético de primer orden promete adecuarse a los datos experimentales. Con el fin de probar el modelo cinético propuesto, se tomaron los datos de velocidad de reacción reportados por Saka (2007). Para simular la reacción deseada en el simulador es necesario conocer la energía de activación y un valor de la constante de velocidad de referencia:

$$k = k_0 \left(\frac{T}{T_0} \right)^n \exp \left[- (E/R) \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \right] \quad (5.2)$$

donde k es el valor de la constante de velocidad a la temperatura T , k_0 es la constante de velocidad a la temperatura de referencia T_0 y E es la energía de activación. A partir de un diagrama de Arrhenius se calcula el valor de la energía de activación, mientras que para k_0 se toma el valor de $2.9 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ reportado por Saka (2007) para una temperatura de 270°C .

Con el fin de determinar si el modelo cinético propuesto es capaz de reproducir adecuadamente los datos experimentales de Minami y Saka (2006) se efectuaron simulaciones en un reactor por lotes, empleando el módulo *RBatch* de Aspen One. Las corridas se llevaron a cabo bajo condiciones de 7 MPa y 270°C . La alimentación al reactor consta de 100 kmol/h de ácido oléico y 300 kmol/h de metanol, aproximándose a una relación metanol/ácido oléico de 0.9/1 en volumen (3/1 molar). El tiempo de reacción se estableció como 0.5 horas. Posteriormente se realizaron pruebas del modelo en un reactor de tanque agitado por medio del módulo *RCSTR*, con el fin de obtener una aproximación del volumen de reactor de flujo continuo necesario para alcanzar las altas conversiones buscadas.

5.2.2.1. Proceso Saka-Dadan

Empleando el modelo cinético propuesto se efectuaron las simulaciones de los sistemas que habían sido previamente estudiados usando reactores de equilibrio. La etapa de hidrólisis y separación de fases se mantiene igual, los cambios se realizan sobre la etapa de

esterificación. Primero se estudia el proceso convencional. Dado que la velocidad de reacción se ve reducida cuando disminuye la concentración de ácido oléico, es necesario el uso de dos reactores con una etapa de separación intermedia, con el fin de evitar tener un solo reactor de gran tamaño. Dichos reactores se simularon empleando el módulo *RPlug*, correspondiente a reactores de tipo tubular. En un primer reactor se llevó la reacción hasta alcanzar una conversión de 97%, posteriormente, en una columna de destilación, se remueve el agua producto de la reacción y en seguida ocurre una segunda esterificación, con lo cual se alcanzan conversiones arriba del 99%. La reacción se define como tipo *POWERLAW*, es decir que se rige por un modelo cinético del tipo Ley de Potencias; asimismo, se usa $n = 1$ y $T_0 = 270^\circ\text{C}$, con las concentraciones expresadas en forma de molaridad.

Los dos reactores de hidrólisis operan a 270°C y 7 MPa. Las dimensiones de los mismos se determinaron manipulando su longitud y diámetro hasta alcanzar la conversión deseada. La separación del agua después del primer reactor se lleva a cabo en una columna de destilación de 25 etapas, simulada por medio del módulo *RadFrac* de la carpeta *Columns*.

La corriente de salida del reactor de re-esterificación se envía a un tanque flash a baja presión para purificar el biodiesel, eliminando el exceso de metanol y agua. El diagrama completo de la simulación del proceso convencional se presenta en la Figura 5.5.

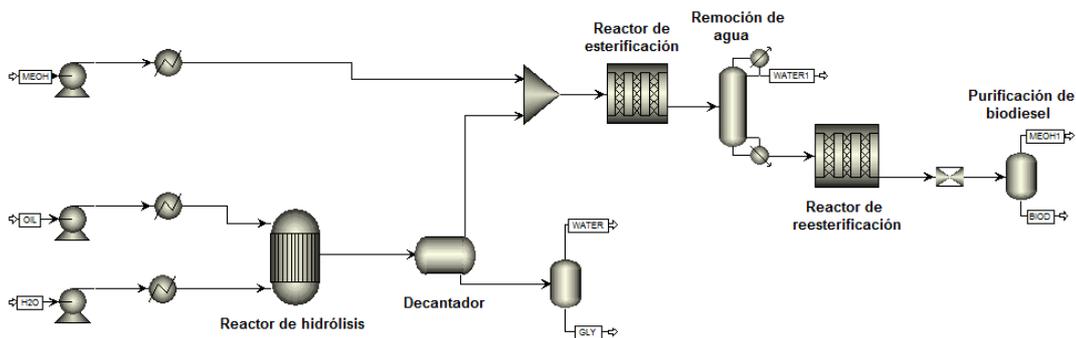


Figura 5.5. Diagrama de la simulación del proceso de producción de biodiesel por el método Saka-Dadan con un modelo cinético de primer orden.

5.2.2.2. Proceso de destilación reactiva

A continuación se efectuaron las simulaciones correspondientes al proceso con destilación reactiva, empleando la misma estructura analizada al considerar la reacción en equilibrio. Al introducir el modelo cinético dentro del esquema de destilación reactiva, es necesario definir el tiempo de residencia para cada etapa reactiva. Con el fin de determinar un valor adecuado para esta variable, se llevó a cabo un análisis del comportamiento del sistema a diferentes valores del tiempo de residencia en las etapas reactivas buscando mantener la conversión arriba del 99%. La reacción ha sido definida como tipo *REAC-DIST* con un modelo cinético de tipo Ley de Potencia. Como se ha mencionado, una variable que entra en juego al introducir un modelo cinético en un sistema de destilación reactiva es el tiempo de residencia. Este se establece para la fase líquida puesto que es en esa fase donde se lleva a cabo la reacción. Como una simplificación, se ha definido el mismo valor del tiempo de retención para todas las etapas reactivas. Se analizó también la posibilidad de fijar el tiempo de residencia para las etapas y variar el correspondiente al rehervidor; sin embargo, esto ocasionaba un decremento en la conversión. En la Figura 5.6 se presenta el diagrama de la simulación con destilación reactiva.

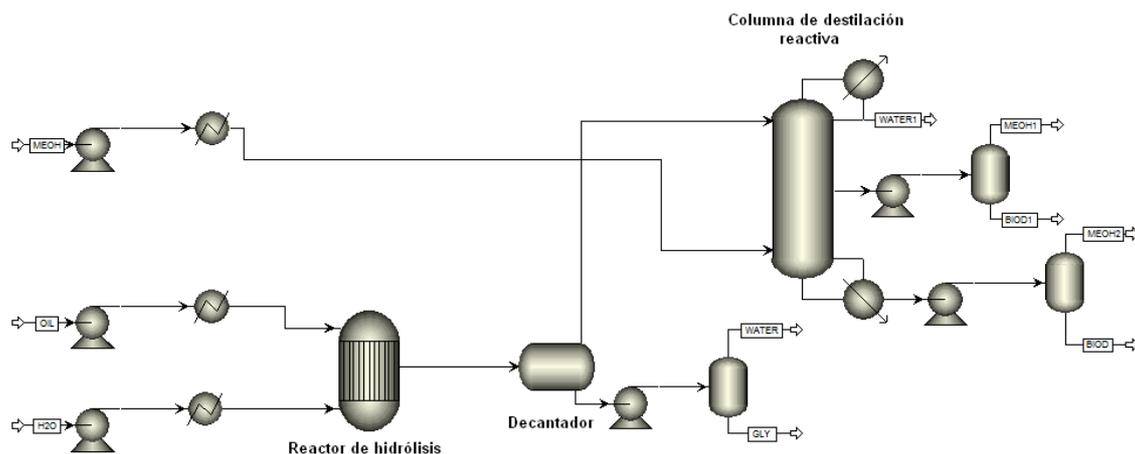


Figura 5.6. Diagrama de la simulación del proceso de producción de biodiesel por el método Saka-Dadan usando destilación reactiva con un modelo cinético de primer orden.

Los cambios de alta a baja presión se llevaron a cabo empleando turbinas hidráulicas con el fin de recuperar energía y disminuir el consumo neto de electricidad.

5.2.2.3. Destilación reactiva con acoplamiento térmico

De manera similar a lo anteriormente descrito se efectuó la simulación del proceso con la columna Petlyuk reactiva, empleando el mismo tiempo de residencia de la columna reactiva convencional para las etapas en las que se lleva a cabo la esterificación. Asimismo, la estructura de la columna Petlyuk reactiva empleada fue la misma que se utilizó al estudiar el sistema considerando la reacción en equilibrio. Una vez alcanzada la pureza deseada del biodiesel en el fondo de la columna se llevó a cabo la optimización de los flujos de interconexión de la misma manera descrita en la sección 5.2.1.3 para el caso de la reacción en equilibrio. En la Figura 5.7 se muestra el diagrama de la simulación correspondiente.

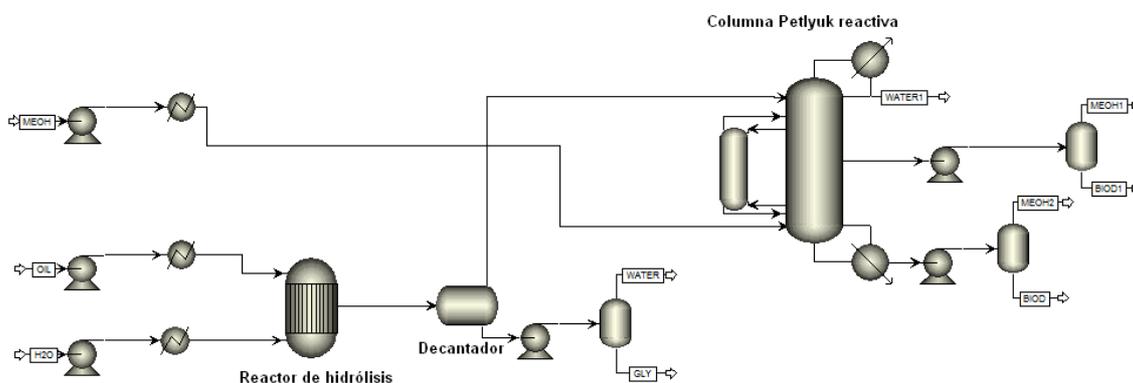


Figura 5.7. Diagrama de la simulación del proceso de producción de biodiesel por el método Saka-Dadan usando una columna Petlyuk reactiva con un modelo cinético de primer orden.

Habiendo analizado los esquemas de destilación reactiva y Petlyuk, se propuso un tercer sistema el cual consiste de una secuencia directa térmicamente acoplada con reacción química. El diseño de este sistema se basó en el correspondiente a la columna de destilación reactiva, tomando un número de etapas de la sección de rectificación de ésta y extrayéndola de la columna para formar el rectificador lateral, tal como se muestra en la Figura 5.8. Una vez obtenido el diseño, se simuló el sistema como una columna de destilación y un

rectificador, usando el módulo *RadFrac*. Tanto el número de etapas del rectificador lateral como el flujo de interconexión y la carga térmica se manipularon hasta alcanzar conversión y pureza comparables con las obtenidas con los sistemas de destilación reactiva y Petlyuk reactiva. El proceso completo se muestra en la Figura 5.9. Una vez fijadas las especificaciones, se llevó a cabo la optimización del flujo de interconexión, buscando minimizar el consumo de energía.

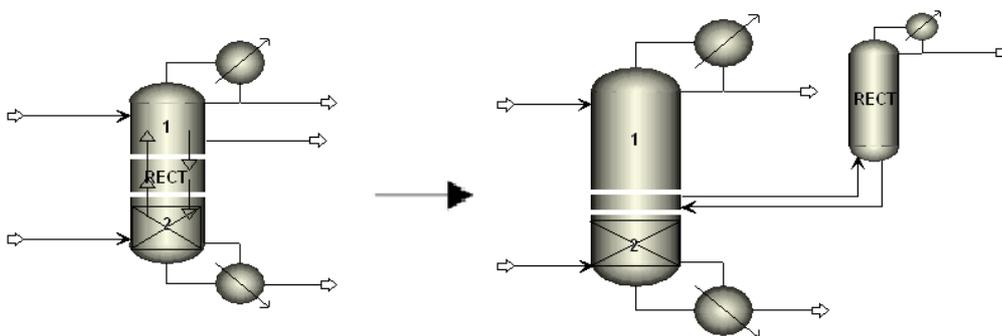


Figura 5.8. Diseño de la secuencia directa térmicamente acoplada reactiva por rearreglo de etapas de la columna reactiva.

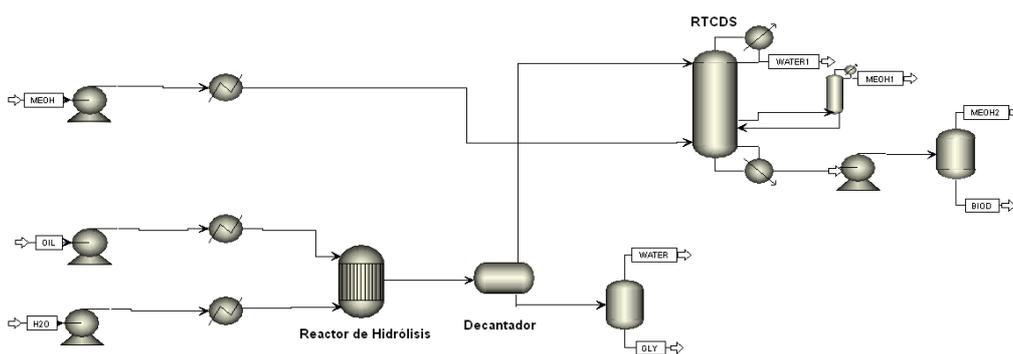


Figura 5.9. Diagrama de la simulación del proceso de producción de biodiésel por el método Saka-Dadan usando una secuencia directa térmicamente acoplada reactiva con un modelo cinético de primer orden.

5.2.3. Cálculo de los índices de desempeño

Contando ya con los modelos de las diversas alternativas de intensificación propuestas, se llevó a cabo el cálculo de los diversos índices de desempeño.

5.2.3.1. Eficiencia termodinámica

El primer índice es la eficiencia termodinámica para los sistemas de destilación reactiva. Para llevar a cabo este cálculo se utiliza la ecuación (3.14). El cálculo del cambio de exergía se puede efectuar por medio de la siguiente ecuación:

$$\Delta B = \Delta H - T_0 \Delta S \quad (5.3)$$

El trabajo neto se puede obtener como la suma del cambio en la disponibilidad y el trabajo perdido:

$$(-W_{net}) = \Delta B + LW \quad (5.4)$$

El trabajo perdido se obtiene de la manera siguiente:

$$LW = T_0 \Delta S_{irr} \quad (5.5)$$

Donde T_0 es una temperatura de referencia, la cual se tomó como 537 R (25°C). Dado que los tres sistemas intensificados (la columna de destilación reactiva, RD, la columna Petlyuk reactiva, TCRD, y la secuencia directa térmicamente acoplada directa reactiva, RTCDS) cuentan solamente con un rehervidor, el término irreversible se calcula de la manera siguiente:

$$\Delta S_{irr} = \Delta S + \frac{Q_C}{T_C} - \frac{Q_R}{T_R} \quad (5.6)$$

Siendo Q_C el calor que se retira en el condensador, T_C la temperatura en el condensador, Q_R el calor que entra al rehedidor de la columna y T_R la temperatura en el rehedidor. Las temperaturas deben ser absolutas. El cambio en la entalpía en la ecuación (5.3) se calcula como la suma de las entalpías de las salidas menos la suma de las entalpías de las entradas. Ambos sistemas constan de dos entradas (la alimentación de metanol y la de ácidos grasos) y tres salidas (las corrientes correspondientes a domo, corriente lateral y fondos en el caso de los sistemas RD y TCRD, y las corrientes correspondientes a domo de la columna principal, domo del rectificador lateral y fondos en el caso del sistema RTCDS). Entonces, para los dos primeros casos:

$$\Delta H = H_D w_D + H_S w_S + H_B w_B - H_{F1} w_{F1} - H_{F2} w_{F2} \quad (5.7)$$

En la ecuación (5.7), H es la entalpía molar, w representa el flujo másico y los subíndices D , S , B , $F1$ y $F2$ se refieren a destilado, corriente lateral, fondos de la columna principal, alimentación de ácidos grasos y alimentación de metanol, respectivamente. Para la secuencia RTCDS se tiene:

$$\Delta H = H_{DC} w_{DC} + H_{DSR} w_{DSR} + H_B w_B - H_{F1} w_{F1} - H_{F2} w_{F2} \quad (5.8)$$

Donde los subíndices DC , DSR , B , $F1$ y $F2$ se refieren a destilado de la columna principal, destilado del rectificador lateral, fondos de la columna principal, alimentación de ácidos grasos y alimentación de metanol, respectivamente. Los valores de entalpía molar se obtienen de la tabla de resultados para las corrientes una vez efectuada la simulación. De manera semejante, el cálculo del cambio de entropía para los sistemas RD y TCRD es de la forma siguiente:

$$\Delta S = S_D w_D + S_S w_S + S_B w_B - S_{F1} w_{F1} - S_{F2} w_{F2} \quad (5.9)$$

Y para el sistema RTCDS:

$$\Delta S = S_{DC} w_{DC} + S_{DSR} w_{DSR} + S_B w_B - S_{F1} w_{F1} - S_{F2} w_{F2} \quad (5.10)$$

Dado que en los sistemas analizados ocurre una reacción química, existirá un cambio en la energía del mismo debido a la reacción. No obstante, en los cálculos anteriores se ha considerado que los efectos de la reacción se encuentran incluidos en los términos de entalpía y entropía de las corrientes que abandonan la columna, así como en el calor total que entra y sale de la misma. Esta suposición, por supuesto, podría llevar a errores en la estimación de la eficiencia termodinámica, pero en la literatura no existe información de cálculo de dicha eficiencia para sistemas con reacción química. Sin embargo, dado que la eficiencia termodinámica se empleará como parámetro de comparación, en este trabajo se tomará este método de cálculo como aceptable.

5.2.3.2. Emisiones de dióxido de carbono

El cálculo de las emisiones de dióxido de carbono se llevó a cabo por medio de la ecuación (3.16). Se llevó a cabo dicho cálculo considerando el consumo de energía térmica para todo el proceso. Posteriormente, con el fin de resaltar el impacto de los sistemas intensificados sobre las emisiones de dióxido de carbono, se realizó el cálculo considerando solamente el consumo energético en la etapa de esterificación. En el caso del proceso convencional, este consumo corresponde a los reactores de esterificación, la columna de destilación y el tanque flash. En el caso de los procesos intensificados, dicho consumo de energía corresponde a la columna reactiva y los tanques de vaporización laterales. Para satisfacer los requerimientos energéticos del proceso, se consideró el uso de vapor a dos condiciones de saturación distintas, dadas las diferencias de temperatura que se presentan en las diversas etapas del proceso. Las propiedades de los vapores se presentan en la Tabla 5.3. Por otra parte, de acuerdo con lo propuesto por Gadalla *et.al.* (2005), se ha tomado un valor de 1800°C para la temperatura de flama, 160°C para la temperatura de chimenea y 25°C para la temperatura ambiente.

Para generar el vapor que ha de suministrar la energía térmica al proceso se ha considerado el uso de dos combustibles: gas natural y aceite combustible. Las propiedades de dichos

combustibles necesarias para el cálculo de las emisiones de dióxido de carbono se muestran en la Tabla 5.4.

Tabla 5.3. Propiedades de los vapores empleados para suministrar calor.

P (bar)	T (K)	h (kJ/kg)	λ (kJ/kg)
17.905	480	2795.8	1912.5
94.3	580	2734.2	1350.9

Tabla 5.4. Propiedades de los combustibles empleados para producir vapor (de Gadalla *et.al*, 2005).

Combustible	%C	NHV (kJ/kg)
Gas natural	75.4	51600
Aceite combustible	86.5	39771

Con el fin de establecer si el biocombustible obtenido tiene capacidad de entregar una mayor cantidad de energía que aquella necesaria para producirlo, es decir, si presenta un balance energético positivo, se llevó a cabo el cálculo de un parámetro adicional denominado eficiencia térmica (HE), la cual se ha definido como:

$$HE = \frac{Q_{prod}}{Q_{req}} \quad (5.11)$$

Donde Q_{prod} es la energía que el biodiesel es capaz de producir y Q_{req} es la energía que se necesitó para obtener el biocombustible. El valor de Q_{prod} se ha tomado igual a 3980 kJ/kg, de acuerdo con lo reportado por Demirbas (2008).

5.2.3.3. Análisis económico

Al igual que con la obtención de las emisiones de dióxido de carbono, el cálculo de costos de efectuó tanto para el proceso completo como para la etapa de esterificación. Un paso necesario es la obtención del diámetro de los platos en las columnas. Esto se llevó a cabo

por medio de la opción *Tray Sizing* del simulador Aspen One[®]. Se decidió utilizar platos de capucha de burbujeo (*bubble-cap*) en las columnas reactivas debido a su capacidad para retener el líquido suficiente para que la reacción proceda hasta altas conversiones (Taylor y Krishna, 2000).

El parámetro más importante para obtener el costo base de la coraza de las columnas es la altura. Este dato no puede obtenerse directamente de las simulaciones. Así pues, para calcular este valor se empleó la ecuación propuesta por Heaven (1969):

$$H_c = 0.61N + 4.27 \quad (5.12)$$

donde H_c es la altura de la columna en metros y N es el número real de etapas en la columna.

Para el caso de los intercambiadores de calor, se calcula el área por medio de la ecuación de diseño:

$$Q = UA\Delta T_{ML} \quad (5.13)$$

La media logarítmica de temperatura se obtiene de la manera siguiente, suponiendo un flujo a contracorriente en el intercambiador:

$$\Delta T_{ML} = \frac{(T_1 - t_2) - (T_2 - t_1)}{\ln \frac{T_1 - t_2}{T_2 - t_1}} \quad (5.14)$$

donde T_1 y T_2 son la temperatura de entrada y salida del fluido caliente, respectivamente, mientras que t_1 y t_2 son la temperatura de entrada y salida del fluido frío, respectivamente. El valor de U se tomó como $150 \text{ BTU} / \text{h ft}^2 \text{ }^\circ\text{F}$ para el condensador de las columnas, y $200 \text{ BTU} / \text{h ft}^2 \text{ }^\circ\text{F}$ para el resto de los intercambiadores. Estos son valores reportados en la literatura y que son utilizados ampliamente para propósitos de cálculo (Jiménez, 2003).

En el caso del reactor de hidrólisis, dado que se simuló como un reactor en equilibrio no se cuenta con datos sobre el tamaño del equipo. Entonces, se consideró un diseño basado en el flujo volumétrico, tomando un tiempo de residencia de una hora, de acuerdo con los resultados presentados por Minami y Saka (2006). De manera similar se dimensionó el decantador, considerando un tiempo de residencia de 0.5 horas con el fin de asegurar una separación adecuada de las fases. Para los tanques flash se consideró el volumen del equipo igual al flujo volumétrico de vapor. El material considerado para la construcción de los equipos a alta presión fue acero inoxidable. Para los equipos a baja presión se empleó acero al carbón.

En los equipos donde se requiere retirar calor, se consideró el uso de agua de enfriamiento con un cambio de temperatura de 77 a 95°F. Las condiciones para el vapor ya se han establecido con anterioridad. La selección de las temperaturas del agua de enfriamiento y del vapor de calentamiento se hizo con el fin de mantener una ΔT_{ML} mínima de 20°F en los intercambiadores, pues valores muy pequeños de ΔT_{ML} dan lugar a un intercambiador muy grande. Los costos unitarios de los servicios se presentan en la Tabla 5.5. El costo de electricidad se consultó con la Comisión Federal de Electricidad (www.cfe.gob.mx), y corresponde a la tarifa industrial en Mayo de 2009. El tipo de cambio en esa fecha fue \$13.15 por dólar americano, y es el empleado aquí.

Tabla 5.5. Costos unitarios de los servicios.

Vapor a alta presión (U\$/lb)	Vapor a baja presión (U\$/lb)	Agua (U\$/lb)	Electricidad (U\$/kWh)
0.0056	0.0046	0.0005	0.057

5.3. Desarrollo del método de diseño

Los diseños de los sistemas de destilación descritos en la sección anterior se obtuvieron siguiendo un método de análisis paramétrico. Sin embargo, es deseable contar con una metodología formal y sencilla para obtener diseños iniciales. En el caso de sistemas de

destilación no reactivos, uno de los métodos más empleados es el de Fenske-Underwood-Gilliland, cuyo desarrollo se puede encontrar en numerosas referencias (Seader y Henley, 2006). Para sistemas reactivos, es posible emplear métodos gráficos para determinar el diseño de las columnas, sin embargo dada su naturaleza están limitados a un número de componentes menor a cuatro, lo cual dificulta su aplicación para el diseño de los sistemas aquí analizados. Por otra parte, existen métodos rigurosos basados en la solución etapa a etapa del sistema de ecuaciones, sin embargo es necesario conocer inicialmente el número de etapas de la columna, por lo cual resultan inapropiados para el diseño. Así pues, en el presente trabajo se ha considerado la posibilidad de emplear el método de Fenske-Underwood-Gilliland como base para el diseño de sistemas de destilación reactiva, dado que este puede aplicarse a sistemas con cualquier número de componentes y su aplicación solo requiere la solución de balances de materia globales. Como primera parte del análisis, se ha puesto bajo consideración la ecuación de Underwood para el cálculo del reflujo mínimo.

En este contexto, considérese una columna de destilación a lo largo de la cual se lleva a cabo una reacción química reversible $\nu_A A + \nu_B B \leftrightarrow \nu_C C + \nu_D D$. Si dicha columna tiene un número infinito de etapas, puede esperarse que en los extremos de la misma se alcance la conversión de equilibrio. Se calcula el valor de conversión de equilibrio para la sección de rectificación y para la sección de agotamiento a partir de las condiciones de alimentación y domo y de alimentación y fondos, respectivamente. Considerando como componente de referencia un reactivo, un balance de materia para el componente i en la sección de rectificación de la columna es de la forma:

$$D_i = F_i r_{d,i} - \left(\frac{V_i}{V_{rr}} \right) f_{eqr} F_{rr} r_{d,i} \quad (5.15)$$

donde D_i , F_i , v_i y $r_{d,i}$ son el flujo en el domo, el flujo de alimentación, el coeficiente estequiométrico y la recuperación deseada en el destilado para el componente i , respectivamente; F_{rr} y v_{rr} son el flujo de alimentación y el coeficiente estequiométrico del componente de referencia para la reacción, respectivamente. Finalmente f_{eqr} es la conversión de equilibrio promedio entre la sección de rectificación y la sección de

agotamiento en base al componente de referencia para la reacción. De manera similar se obtiene un balance de materia para el componente i en la sección de agotamiento de la columna:

$$B_i = F_i r_{b,i} - \left(\frac{V_i}{V_{rr}} \right) f_{egr} F_{rr} r_{b,i} \quad (5.16)$$

siendo B_i y $r_{d,i}$ el flujo de fondos y la recuperación deseada en fondos para el componente i . Aplicando los balances de materia anteriores, se plantea utilizar la ecuación de Underwood en su forma tradicional:

$$1 - q = \sum_{i=1}^c \frac{\alpha_{i,r} z_i}{\alpha_{i,r} - \theta} \quad (5.17)$$

$$V_{\min} = \sum_{i=1}^c \frac{D x_{D,i} \alpha_{i,r}}{\alpha_{i,r} - \theta} \quad (5.18)$$

donde $\alpha_{i,r}$ es la volatilidad relativa del componente i con respecto al componente de referencia, el cual normalmente se toma como el componente más pesado, y θ es la raíz de la ecuación de Underwood. La relación mínima de reflujo se obtiene entonces como:

$$R_{\min} = \frac{V_{\min}}{D} - 1 \quad (5.19)$$

Para calcular el número mínimo de etapas, se considera una columna de destilación operando a reflujo infinito, en la cual se lleva a cabo la reacción $\nu_A A + \nu_B B \leftrightarrow \nu_C C + \nu_D D$. Entonces, es de esperarse igualmente que a lo largo de la columna se alcance la conversión de equilibrio. Así pues, se considera el cálculo del número mínimo de etapas por medio de la ecuación de Fenske:

$$N_{\min} = \frac{\log \left(\frac{x_{D,LK} x_{B,HK}}{x_{D,HK} x_{B,LK}} \right)}{\log(\alpha_{LK,HK})} \quad (5.20)$$

La ecuación de Fenske requiere las composiciones de domo y fondos deseadas. Así pues, el cálculo debe hacerse de manera tal que se obtenga el número mínimo de etapas necesario para alcanzar la conversión de equilibrio. Entonces, los flujos obtenidos para el cálculo de la relación de reflujo mínimo pueden emplearse también para la ecuación de Fenske. Finalmente, para obtener el número real de etapas se usó la ecuación de Gilliland:

$$\frac{N - N_{\min}}{N + 1} = 1 - \exp\left(1 + \frac{54.4X}{11 + 117.2X}\right)\left(\frac{X - 1}{X^{0.5}}\right) \quad (5.21)$$

para la cual:

$$X = \frac{R - R_{\min}}{R + 1} \quad (5.22)$$

Con el fin de determinar la capacidad del método presentado anteriormente para obtener diseños adecuados de columnas de destilación reactiva, se llevaron a cabo pruebas con dos diferentes mezclas. Una vez que se obtuvieron los resultados del método corto, se efectuaron simulaciones en Aspen One para evaluar dichos resultados. Para el análisis se consideró que sólo los componentes clave se distribuyen en la columna, lo cual implica que solo existe una raíz de Underwood.

Mezcla 1. La primera mezcla estudiada es un sistema cuaternario compuesto por ácido acético (AAC), metanol (MEOH), metil acetato (MEAC) y agua (H₂O) a 1 atm de presión, propuesto por Huss *et.al.* (2003). La reacción analizada es la esterificación del ácido acético para obtener metil acetato, $AAC + MEOH \leftrightarrow MEAC + H_2O$. La constante de equilibrio de reacción se obtiene a partir de la siguiente expresión:

$$K_r = 2.32 \exp\left(\frac{782.98}{T}\right) \quad (5.23)$$

donde T está en K. El equilibrio líquido-vapor se calculó por medio de la ecuación de Wilson, con los parámetros obtenidos de Huss *et.al.* (2003).

Se considera una alimentación de 280 kmol/h de AAC y 280 kmol/h de MEOH a una columna reactiva. El corte se efectúa entre el metil acetato y el metanol, con recuperaciones en el domo de 0.5 y 0.4 para el MEAC y el MEOH, respectivamente. Haciendo un balance de materia para el ácido acético, considerando al metanol como componente de referencia para la reacción, se obtiene:

$$C_{AAC} = C_{AAC0} - C_{MEOH0} f_{MEOH} = C_{MEOH0} (1 - f_{MEOH}) \quad (5.24)$$

donde f_{MEOH} es la fracción conversión del metanol y $C_{AAC0} = C_{MEOH0}$, puesto que la alimentación es equimolar. De manera similar para los otros componentes se tiene:

$$C_{MEOH} = C_{MEOH0} (1 - f_{MEOH}) \quad (5.25)$$

$$C_{MEAC} = C_{MEOH0} f_{MEOH} \quad (5.26)$$

$$C_{H2O} = C_{MEOH0} f_{MEOH} \quad (5.27)$$

Ahora bien, de la ley de acción de masas:

$$K_r = \frac{C_{MEAC} C_{H2O}}{C_{AAC} C_{MEOH}} \quad (5.28)$$

Efectuando balances de materia para el resto de los componentes, sustituyendo y reorganizando se obtiene:

$$K_r = \frac{f_{MEOH}}{(1 - f_{MEOH})^2} \quad (5.29)$$

A partir de la ecuación (5.29) es posible calcular la fracción conversión en el equilibrio. En el caso de la columna, se han calculado fracciones conversión para la región de rectificación y para la región de agotamiento, promediándose posteriormente estos valores.

El valor promedio se ha empleado para efectuar los cálculos de relación mínima de reflujo y número mínimo de etapas.

Mezcla 2. El segundo caso analizado consiste en un sistema ternario compuesto por isobuteno (IB), metanol (M) y metil tertbutil éter (MTBE) a 8 atm de presión, tal y como lo proponen Maier *et.al.* (2000) para la producción de metil tert-butil éter. La reacción que se lleva a cabo es $IB + M \leftrightarrow MTBE$. Se empleó una constante de equilibrio $K_r = 20$, para la cual no hay formación de azeótropo reactivo.

Se considera una alimentación de 50 kmol/h de IB y 50 kmol/h de M a una columna reactiva. El equilibrio líquido-vapor se calculó por medio de la ecuación de Wilson, con los parámetros presentados por Maier *et.al.* (2000). El corte se efectúa entre el metanol y el MTBE, con recuperaciones en el domo de 0.6 y 0.4 para el metanol y el MTBE, respectivamente. El cálculo de la fracción conversión en el equilibrio se efectúa considerando los balances de materia. Primero, haciendo un balance de materia para el isobutanol y considerando al metanol como componente de referencia para la reacción, se obtiene:

$$C_{IB} = C_{IB0} - C_{M0}f_M = C_{M0}(1 - f_M) \quad (5.30)$$

donde f_M es la fracción conversión del metanol y $C_{IB0} = C_{M0}$, puesto que la alimentación es equimolar. De igual manera para los otros componentes se tiene:

$$C_M = C_{M0}(1 - f_M) \quad (5.31)$$

$$C_{MTBE} = C_{M0}f_M \quad (5.32)$$

Ahora bien, de la ley de acción de masas:

$$K_r = \frac{C_{MTBE}}{C_{IB}C_M} \quad (5.33)$$

Sustituyendo los balances de materia y reorganizando se obtiene:

$$K_r = \frac{f_M}{C_M(1-f_M)^2} \quad (5.34)$$

Calculados la relación de reflujo mínima y el número mínimo de etapas, los diseños obtenidos se prueban en el simulador de procesos Aspen One, tomando la relación de reflujo igual a la mínima y un número de etapas considerado como infinito. Este valor del número de etapas se simula a partir del cálculo del número de etapas reales con la ecuación de Gilliland para un valor de la relación de reflujo muy cercano a la mínima.

5.4. Diseño y optimización de los sistemas reactivos térmicamente acoplados

Una vez que se tienen los diseños iniciales y que se ha probado el método de diseño para sistemas de destilación reactiva, se llevó a cabo el diseño y la posterior optimización de la columna Petlyuk reactiva y la secuencia directa térmicamente acoplada reactiva. Con este fin se desarrollaron rutinas en el entorno de optimización GAMS[®] con los sistemas de ecuaciones que representan los esquemas de destilación anteriormente mencionados. La mezcla que se consideró contiene los cinco componentes principales presentes en las columnas: metanol (MEOH), ácido oléico (OLAC), metil oleato (MEOL), agua (H₂O) y glicerol (GLI). Los cuatro primeros son reactivos y productos en la reacción, mientras que el glicerol es el remanente de la separación de fases previa a la etapa de esterificación. A continuación se detallarán las ecuaciones que conforman el modelo de optimización, así como la estrategia de diseño propuesta.

5.4.1. Equilibrio líquido-vapor

El cálculo del equilibrio líquido-vapor (ELV) se llevó a cabo siguiendo una formulación phi-gamma (Smith *et.al.*, 2007). Así, las composiciones en las fases se relacionan de la manera siguiente:

$$K_{eq} = \frac{y_i}{x_i} = \frac{\gamma_i P_i^{sat}}{\Phi_i P} \quad (5.35)$$

donde γ_i es el coeficiente de actividad de la fase líquida, P_i^{sat} es la presión de saturación, Φ_i es un coeficiente de fugacidad corregido y P es la presión del sistema. En el caso de la presión de saturación, así como otras propiedades de componente puro, se obtuvieron en el simulador Aspen One a la presión de operación (7 MPa) para un amplio rango de temperaturas, ajustándose posteriormente a diversos tipos de curvas con el fin de facilitar la convergencia de GAMS. Dichos ajustes se presentan en el Apéndice B. El coeficiente de actividad, como ya se ha mencionado, se calcula por medio de la ecuación NRTL:

$$\ln \gamma_i = \frac{\sum_{j=1}^C (\tau_{ji} G_{ji} x_j)}{\sum_{k=1}^C (G_{ki} x_k)} + \sum_{j=1}^C \left[\frac{x_j G_{ij}}{\sum_{k=1}^C (G_{kj} x_k)} \left(\tau_{ij} - \frac{\sum_{k=1}^C (x_k \tau_{kj} G_{kj})}{\sum_{k=1}^C (G_{kj} x_k)} \right) \right] \quad (5.36)$$

Donde:

$$G_{ij} = \exp(-C_{ij} \tau_{ij}) \quad (5.37)$$

$$\tau_{ij} = A_{ij} + \frac{B_{ij}}{T} \quad (5.38)$$

La temperatura T debe estar en unidades absolutas. En este caso se manejaron grados Kelvin. Por otra parte, x_i es la composición en fase líquida. Los parámetros de interacción binaria de la ecuación NRTL empleados se obtuvieron de la base de datos de Aspen One, y se presentan en la Tabla 5.6 y 5.7. El parámetro C_{ij} toma un valor de 0.3 para todos los casos. El cálculo de Φ_i se lleva a cabo de la siguiente manera:

$$\Phi_i = \frac{\hat{\phi}_i}{\phi_i^{sat}} F_{Poynt} \quad (5.39)$$

Donde $\hat{\phi}_i$ es el coeficiente de fugacidad molar parcial del componente i en solución, ϕ_i^{sat} es el coeficiente de fugacidad en la saturación y F_{Poynt} es el factor de Poynting. Tanto ϕ_i^{sat} como F_{Poynt} han sido ajustados a curvas.

Tabla 5.6. Parámetros A_{ij} de interacción binaria para la ecuación NRTL.

Componente	MEOH	H2O	GLI	MEOL	OLAC
MEOH	0	-2.626	0	0	0
H2O	4.8241	0	-1.0937	0	0
GLI	0	-0.7026	0	0	0
MEOL	0	0	0	0	0
OLAC	0	0	0	0	0

Tabla 5.7. Parámetros B_{ij} de interacción binaria para la ecuación NRTL.

Componente	MEOH	H2O	GLI	MEOL	OLAC
MEOH	0	828.3871	559.8946	997.385417	662.832895
H2O	-1329.5435	0	226.653	5916.04319	4978.8569
GLI	-221.4105	157.4594	0	2684.41956	1804.79398
MEOL	66.9797602	930.142896	2255.17783	0	255.546314
OLAC	-182.317737	537.273753	1100.31342	-132.521092	0

El coeficiente de fugacidad en solución se obtiene por medio de la siguiente relación:

$$\hat{\phi}_i = \frac{\gamma_i \phi_i^{liq} x_i}{y_i} \quad (5.40)$$

Siendo ϕ_i^{liq} el coeficiente de fugacidad del componente i puro en fase líquida, mientras que y_i es la composición en la fase vapor. La relación (5.40) surge de la definición de coeficiente de fugacidad en solución y la del coeficiente de actividad de un componente puro. Es posible observar que a lo largo del cálculo se requieren conocer las composiciones en ambas fases, por lo cual se necesita un procedimiento iterativo para resolver el ELV. En la Figura 5.10 se presenta el algoritmo por medio del cual se ha calculado el ELV cuando se conoce la composición en fase líquida. En la Figura 5.11 se presenta el algoritmo correspondiente al caso en que se conoce la composición en fase vapor. Se observa que

ambos algoritmos son similares dado que se determinan valores iniciales para todas las variables.

Dado que la composición y las condiciones de temperatura en el domo, fondos y producto lateral son fijadas para efectuar el diseño, se puede suponer que el valor de las constantes de equilibrio en esas regiones de las columnas permanece constante. Así pues, esos valores se tomaron de Aspen One y se mantuvieron fijos. Sin embargo, es de esperarse que el equilibrio líquido vapor se modifique en los flujos de interconexión, puesto que uno de los principales grados de libertad en el sistema es precisamente el valor de dichos flujos. Así pues, el ELV se ha calculado para las diferentes composiciones de los flujos de interconexión.

5.4.2. Balances de materia

Con el fin de determinar la distribución de los componentes a lo largo de las columnas se llevaron a cabo los balances de materia apropiados. Los resultados de los balances, por supuesto, deben concordar con los correspondientes a las simulaciones preliminares con el fin de que los diseños obtenidos con el método corto sean comparables con aquellos obtenidos por la simulación rigurosa. Para calcular la distribución de los componentes, se han dividido las columnas en diferentes secciones, tal como se muestra en la Figura 5.12.

Considerando los resultados obtenidos en las simulaciones presentadas en la sección 5.2, se decidió mantener fijas las alimentaciones de reactivos en los extremos de la columna; es decir, se mantuvieron fijas la alimentación de ácido oléico por la parte superior y la de metanol por la parte inferior de la columna. De otra manera se presentan problemas de secado en las etapas de la columna. Así, en el caso de la columna Petlyuk se presentan 3 secciones: la sección 1, correspondiente al prefraccionador; la sección 2, que es la región no reactiva de la columna principal; y finalmente la sección 3, que corresponde a la región donde se lleva a cabo la reacción. Pueden observarse claramente dos alimentaciones a cada

una de las secciones de la columna principal. Así mismo, del producto de fondo de la sección 2 se extrae la corriente lateral

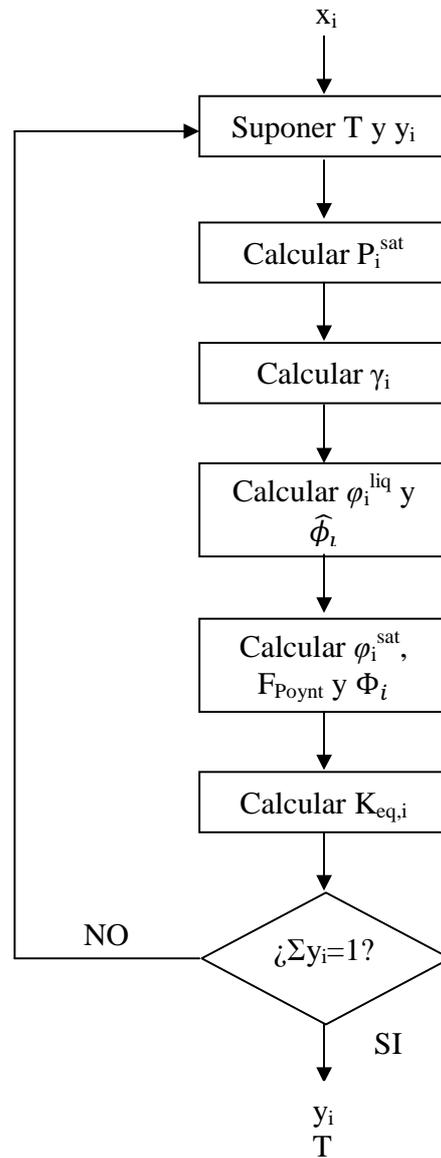


Figura 5.10. Algoritmo para el cálculo del equilibrio líquido-vapor cuando se conoce la composición en la fase líquida.

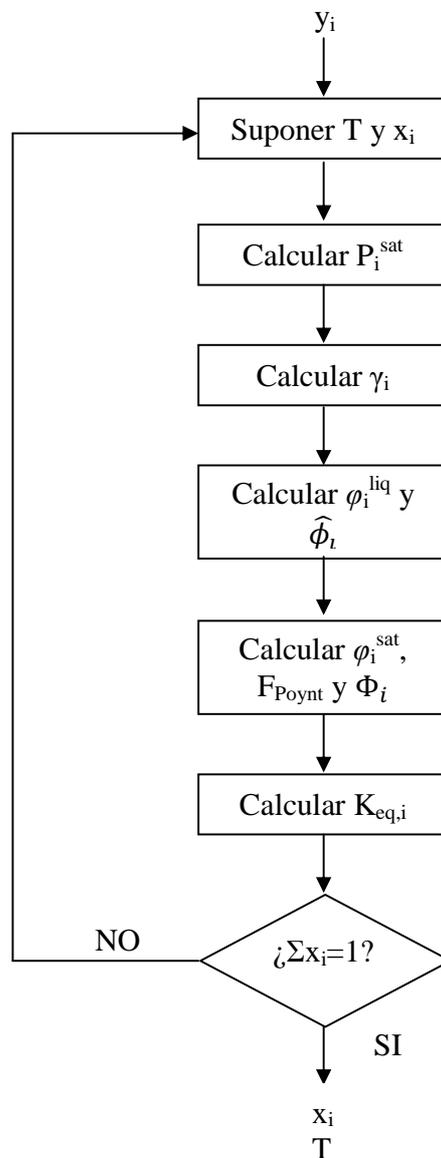


Figura 5.11. Algoritmo para el cálculo del equilibrio líquido-vapor cuando se conoce la composición en la fase vapor.

En el caso de la secuencia directa reactiva, la sección 1 es el rectificador lateral; la sección 2 corresponde a la región no reactiva de la columna principal; mientras que la sección 3 es la zona reactiva de la columna principal. El producto de domo de la sección 3 es un flujo de vapor que se alimenta al rectificador lateral.

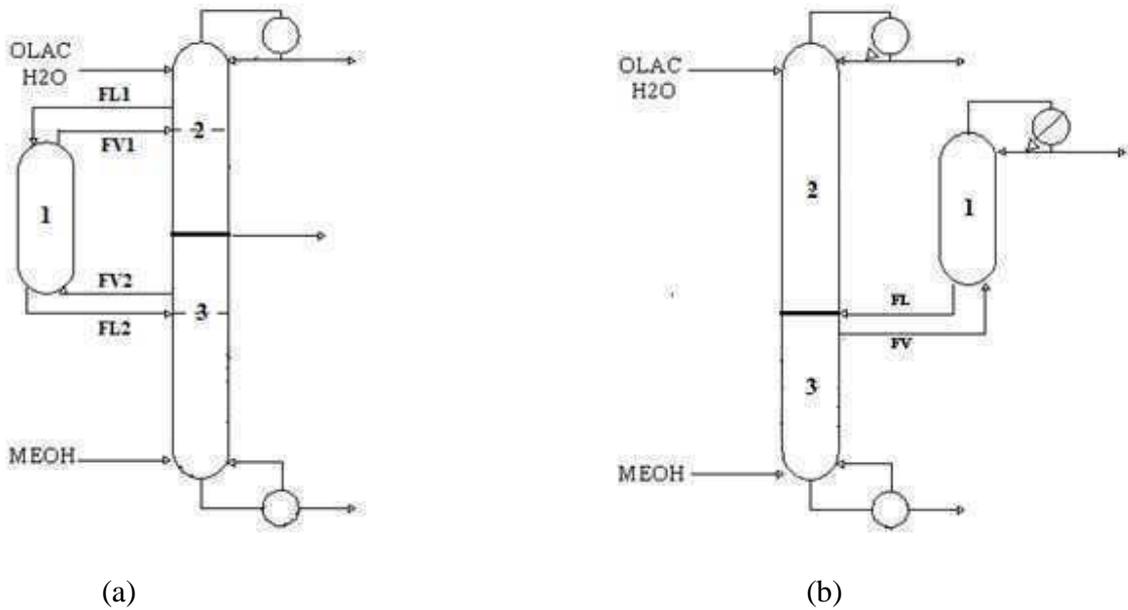


Figura 5.12. Distribución de secciones en los sistemas térmicamente acoplados reactivos, (a) Columna Petlyuk reactiva, (b) Secuencia directa térmicamente acoplada reactiva.

De manera general, la distribución de los componentes en la columna principal se calculó considerando las recuperaciones de la alimentación respectiva así como del producto obtenido (o consumido) en la reacción. Esto es similar a los balances presentados en las ecuaciones (5.15) y (5.16), modificándose para el caso en que se tienen dos corrientes de alimentación. Se tiene entonces:

$$d_{i,k} = rec_{d,1,k} z_{1,i} F_{T,1} + rec_{d,2,k} z_{2,i} F_{T,2} - \left(\frac{v_i}{v_{OLAC}} \right) f_{conv} z_{1,OLAC} F_{T,1} \sum_j rec_{d,j,k} \quad (5.41)$$

$$b_{i,k} = rec_{b,1,k} z_{1,i} F_{T,1} + rec_{b,2,k} z_{2,i} F_{T,2} - \left(\frac{v_i}{v_{OLAC}} \right) f_{conv} z_{1,OLAC} F_{T,1} \sum_j rec_{b,j,k} \quad (5.42)$$

donde el componente de referencia para la reacción es el ácido oléico, dado que se trata de un reactivo. Por otra parte, $d_{i,k}$ y $b_{i,k}$ se refieren a los productos de domo y fondos del componente i en la sección k , respectivamente; $rec_{d,l,k}$ y $rec_{b,l,k}$ representan la recuperación hacia el domo y fondo de la sección k a partir de la corriente de alimentación de ácido

oléico (alimentación 1), mientras que $rec_{d,2,k}$ y $rec_{b,2,k}$ son las recuperaciones a partir de la corriente de metanol (alimentación 2). Dichas recuperaciones se calcularon aplicado los balances de materia (5.41) y (5.42) a las simulaciones presentadas en la sección 5.2. Las composiciones en la alimentación están representadas por $z_{1,i}$ y $z_{2,i}$ para la alimentación 1 y la alimentación 2, respectivamente, mientras que $F_{T,1}$ y $F_{T,2}$ representan el flujo total de alimentación respectivo. v_i es el coeficiente estequiométrico del componente i y f_{conv} es la fracción conversión del componente de referencia. El subíndice j en el último término de recuperación indica el número de corriente. Dado que la reacción se lleva a cabo casi en su totalidad hacia el lado de los productos, la fracción conversión se mantuvo fija en un valor de 0.99, conversión que concuerda con los resultados obtenidos en las simulaciones.

5.4.2.1. Columna Petlyuk reactiva

En el caso de la columna Petlyuk, el prefraccionador no tiene una alimentación proveniente de proceso, sus alimentaciones corresponden a los flujos FL1 y FV2 provenientes de la columna principal. Con el fin de determinar los flujos de salida del prefraccionador, se ha supuesto una pseudocorriente de alimentación al prefraccionador, consistente en la suma de FL1 y FV2. Asimismo, se ha considerado el uso de una fracción de partición f_{part} , por medio de la cual se determina la fracción de la pseudoalimentación que abandona el prefraccionador por el domo en forma de vapor y, por consecuencia, la cantidad de líquido que sale por el fondo del prefraccionador. La fracción de partición se define como un valor entre cero y uno. Las composiciones de FV1 y FL2 se calcularon usando los algoritmos presentados en las Figuras 5.10 y 5.11, considerando que FV1 se encuentra en equilibrio con FL1 y FL2 está en equilibrio con FV2. Con esto el balance de materia en el prefraccionador queda completamente definido.

$$FV1 = f_{part}(FL1 + FV2) \quad (5.43)$$

$$FL2 = (FL1 + FV2) - FV1 \quad (5.44)$$

5.4.2.2. Secuencia directa térmicamente acoplada reactiva

En el caso de la secuencia directa térmicamente acoplada reactiva, se llevaron a cabo balances de materia semejantes a (5.41), empleando valores de recuperación para el rectificador lateral. El balance de materia global para el rectificador resulta sencillo, puesto que se conoce el flujo de vapor que alimenta, el cual es el producto de domo de la sección 3 de la columna principal. Así, se tiene:

$$FL = FV - D_r \quad (5.45)$$

Donde FV y FL son los flujos de interconexión en fase vapor y fase líquida, respectivamente, y D_r es el flujo en el domo del rectificador lateral. Las composiciones de FL se calculan siguiendo el algoritmo presentado en la Figura 5.11, considerando que FL se encuentra en equilibrio con FV.

5.4.2.3. Cálculo del consumo de energía en el condensador

Con el fin de determinar el consumo de energía en el condensador de la columna principal, es necesario conocer el flujo de vapor V que ha de alimentarse al condensador. Efectuando un balance de materia en dicho equipo se tiene que:

$$V = (R_{col} + 1)D \quad (5.46)$$

Asimismo, se debe conocer la composición de V para determinar el calor latente de esta corriente. Dicha composición se obtiene a partir de los conceptos básicos del equilibrio líquido-vapor:

$$y_{Vd,i} = \frac{x_{d,i} \alpha_{i,r,dc}}{\sum_{i=1}^{NC} x_{d,i} \alpha_{i,r,dc}} \quad (5.47)$$

donde $y_{vd,i}$ es la composición de i en el vapor que entra al condensador, $\alpha_{i,r,d}$ es la volatilidad relativa de i con respecto al componente de referencia r en el domo de la columna y $x_{d,i}$ es la composición en fase líquida del destilado. La sumatoria se emplea para normalizar las composiciones.

5.4.3. Ecuaciones de diseño

Como se ha mencionado con anterioridad, el diseño de las columnas térmicamente acopladas reactivas se llevará a cabo empleando las ecuaciones de Underwood, Fenske y Gilliland. Sin embargo, el diseño de este tipo de sistemas no resulta tan directo debido al aumento en cuanto al número de alimentaciones a las columnas. La metodología aquí presentada se basa en la propuesta por Sotudeh y Shahraki (2007) para una columna Petlyuk no reactiva. Se llevaron a cabo modificaciones a dicha metodología con el fin de adaptarla a la columna Petlyuk reactiva y a la secuencia directa térmicamente acoplada reactiva.

5.4.3.1. Columna Petlyuk reactiva

En la Figura 5.13 se muestra un diagrama detallado de la columna Petlyuk reactiva, con el fin de ilustrar el método de diseño empleado. De acuerdo con Sotudeh y Shahraki (2007), el flujo mínimo de vapor puede presentarse en cualquiera de las secciones en las que se ha dividido la columna. Asimismo, se debe seleccionar el mayor valor de entre todos los flujos mínimos calculados con el fin de asegurar que la separación deseada para cada sección se lleve a cabo de manera simultánea. Así pues, se llevó a cabo el cálculo de $V_{min,1}$, $V_{min,2}$ y $\bar{V}_{min,3}$ empleando la ecuación de Underwood y los balances de materia presentados con anterioridad. Se ha utilizado en las ecuaciones (5.17) y (5.18) la media aritmética de los valores de volatilidad relativa en el domo y el fondo de cada sección.

En el caso del prefraccionador (Sección 1), se ha tomado al metil oleato como componente de referencia para el cálculo de la volatilidad relativa. Como se ha mencionado con

anterioridad, se ha supuesto una pseudoalimentación al prefraccionador, consistente en los flujos FL1 y FV2. Así, la fracción líquida q_{pf1} de dicho flujo se define sencillamente como:

$$q_{pf1} = \frac{FL1}{FL1 + FV2} \quad (5.46)$$

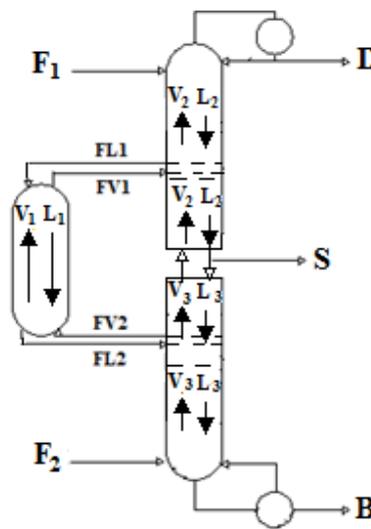


Figura 5.13. Diagrama detallado de la columna Petlyuk reactiva.

Ahora es posible resolver la ecuación de Underwood para la sección 1. Se ha considerado la distribución de todos los componentes, incluyendo los no clave, a lo largo de las diversas secciones de la columna. Así pues, existirán $n-1$ valores de la raíz de Underwood, siendo n el número total de componentes. El orden de las raíces en el prefraccionador es el siguiente:

$$\alpha_{OLAC,1} < \theta_{1,s1} < \alpha_{GLI,1} < \theta_{2,s1} < \alpha_{MEOL,1} < \theta_{3,s1} < \alpha_{MEOH,1} < \theta_{4,s1} < \alpha_{H2O,1}$$

En el caso de la zona no reactiva de la columna principal (sección 2), se seleccionó el metanol como el componente de referencia, puesto que se trata del compuesto pesado clave en esta sección de la columna. También en esta región de la columna existen dos

alimentaciones, la corriente F_1 que contiene principalmente ácido oléico y agua; y el flujo de interconexión FV1. Dado que la ecuación de Underwood considera solamente un flujo de alimentación, se ha considerado, de manera similar que lo ocurrido con el prefraccionador, la existencia de una pseudocorriente de alimentación a la sección 2, con un flujo total resultante de la suma de F_1 y FV1 y una fracción líquida q_{pf2} dada por:

$$q_{pf2} = \frac{F_1}{F_1 + FV1} \quad (5.47)$$

Debido a los cambios que se presentan en la composición y temperatura en las diferentes secciones, el orden de volatilidades no es necesariamente el mismo. En el caso de la sección no reactiva de la columna principal se tiene:

$$\alpha_{GLI,2} < \theta_{1,s2} < \alpha_{OLAC,2} < \theta_{2,s2} < \alpha_{MEOL,2} < \theta_{3,s2} < \alpha_{MEOH,2} < \theta_{4,s2} < \alpha_{H2O,2}$$

Para la sección reactiva de la columna principal (sección 3) se consideró al glicerol como el componente de referencia. Asimismo, se ha supuesto la existencia de una pseudocorriente de alimentación formada por el flujo de metanol, F_2 , y la corriente de interconexión FL2. La fracción líquida q_{pf3} de esta corriente está dada por:

$$q_{pf3} = \frac{F_2}{F_2 + FL2} \quad (5.48)$$

El orden de volatilidades relativas para la sección 3 está dado de la siguiente manera:

$$\alpha_{OLAC,3} < \theta_{1,s3} < \alpha_{MEOL,3} < \theta_{2,s3} < \alpha_{GLI,3} < \theta_{3,s3} < \alpha_{MEOH,3} < \theta_{4,s3} < \alpha_{H2O,3}$$

De manera similar a lo establecido por Halvorsen *et.al.* (2003), el flujo mínimo de vapor se ha de seleccionar de manera que:

$$V_{\min, Petlyuk} = \max \{ V_{\min, 2}, \bar{V}_{\min, 3} + (1 - q_{pf3}) F_{pf3} \} \quad (5.49)$$

A partir de lo cual es posible calcular la relación mínima de reflujo por medio de la ecuación (5.19).

Una vez obtenida la relación de reflujo mínimo, se lleva a cabo el cálculo del número mínimo de etapas para las 3 secciones de la secuencia por medio de la ecuación de Fenske. Dado que los componentes con mayor presencia en el prefraccionador y en la sección no reactiva de la columna principal son agua y metanol, se tomaron éstos como componente ligero clave (LK) y pesado clave (HK), respectivamente. En el caso de la sección reactiva, donde se encuentran los componentes más pesados, se ha considerado el metanol como ligero clave y el glicerol como pesado clave.

Habiendo calculado el número mínimo de etapas, es necesario obtener un estimado del número real de etapas necesario para efectuar la separación deseada. Con este fin se ha empleado la ecuación de Gilliland. Para determinar la relación de reflujo real se ha utilizado un factor *facrd* que multiplica la relación mínima de reflujo para determinar el valor de la relación real. Este factor se presenta como uno de los principales grados de libertad del sistema, junto con el factor de partición, puesto que no hay manera de determinarlos y deben ser establecidos de manera tal que cumplan con una función objetivo dada.

Como un paso final en el diseño del sistema, es necesario conocer la ubicación de los flujos de interconexión. En sistemas de destilación no reactiva la etapa de alimentación a una columna suele determinarse por medio de la ecuación de Kirkbride. Para los sistemas aquí analizados se decidió probar dicha alternativa:

$$\frac{N_R}{N_S} = \left[\left(\frac{z_{HK,F}}{z_{LK,F}} \right) \left(\frac{x_{LK,B}}{x_{HK,D}} \right)^2 \left(\frac{B}{D} \right) \right]^{0.206} \quad (5.50)$$

Donde N_R es el número de etapas por encima de la alimentación y N_S es el número de etapas por debajo de la alimentación. Ahora bien, dado que, como se ha mencionado con

anterioridad, la ubicación de las alimentaciones F_1 y F_2 se han de mantener fijas, solo se tienen que determinar por medio de la ecuación de Kirkbride la posición de los flujos de interconexión. Así pues, las composiciones de alimentación en la ecuación (5.50) deben ser las de dichos flujos y no las de las pseudocorrientes de alimentación empleadas para la determinación de la relación de reflujo mínima. La distribución de las etapas en la columna se presenta en la Figura 5.14.

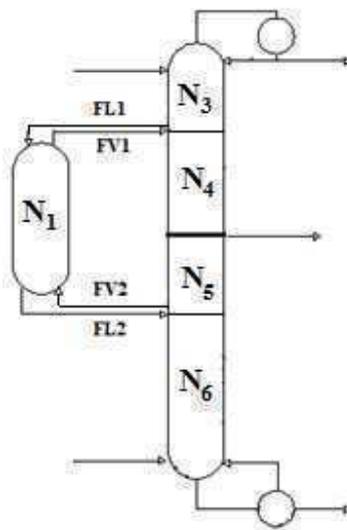


Figura 5.14. Distribución de las etapas en la columna Petlyuk reactiva.

Es importante mencionar que tanto el número real de etapas (Ecuación 5.21) como la distribución de los flujos de interconexión (Ecuación 5.50) se determinaron solamente para las secciones 2 y 3 de la secuencia, es decir, para la columna principal. En el caso del prefraccionador el número real de etapas se calculó de la manera siguiente:

$$N_1 = N_4 + N_5 \quad (5.51)$$

Lo anterior con el fin de que el diseño resultante presente las características de una columna de pared divisoria. En un sistema de pared divisoria, el prefraccionador de la columna Petlyuk representa la sección de distribución de flujos de la pared divisoria. Dado que la

implementación física de la columna Petlyuk no es posible debido a inconsistencias en el perfil de presiones, los diseños de este tipo de sistemas deben hacerse de manera que sean equivalentes a una columna de pared divisoria. Así pues, la pared divisoria debe ocupar el espacio existente entre las corrientes de interconexión de la columna Petlyuk reactiva, lo cual corresponde a la suma del número de etapas N_4 y N_5 en la Figura 5.14.

5.4.3.2. Secuencia directa térmicamente acoplada reactiva

Para el caso de la secuencia directa térmicamente acoplada reactiva (RTCDS) se siguió un procedimiento similar. En la Figura 5.15 se presenta un diagrama detallado de este sistema, mostrando la distribución de los flujos en las dos columnas que conforman la secuencia.

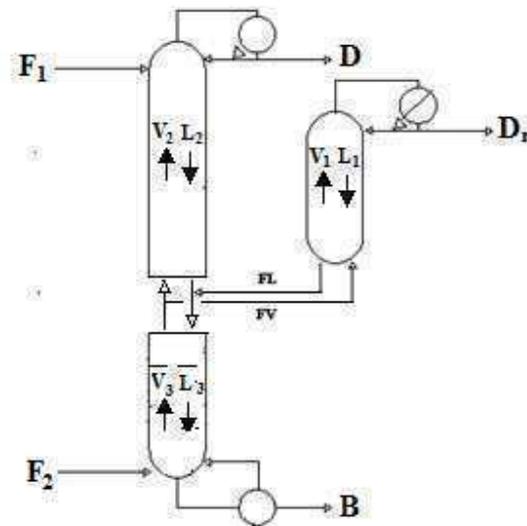


Figura 5.15. Diagrama detallado de la secuencia directa térmicamente acoplada reactiva.

Para este diseño se ha considerado que las secciones de la columna principal están delimitadas por la etapa de extracción de la corriente lateral. Asimismo, de manera similar a lo ocurrido con la columna Petlyuk reactiva, se ha fijado la posición de las corrientes de alimentación F_1 y F_2 en los extremos de la columna. Debido a esto, el único cambio que se presenta en los flujos molares a lo largo de la columna principal ocurre precisamente en la

región donde se presenta el flujo de interconexión. Entonces, por medio de la ecuación de Underwood se calcularon valores para $V_{min,1}$, $V_{min,2}$ y $\bar{V}_{min,3}$, con el auxilio de los balances de materia presentados en la sección 5.3.2.

En el caso de la sección no reactiva de la columna principal (Sección 2), se ha tomado al metanol como componente de referencia para el cálculo de la volatilidad relativa. La única alimentación que entra a esa sección es la corriente F_1 , la cual se encuentra en fase líquida. En esta sección las volatilidades se presentan en el siguiente orden:

$$\alpha_{GLI,2} < \theta_{1,s2} < \alpha_{OLAC,2} < \theta_{2,s2} < \alpha_{MEOL,2} < \theta_{3,s2} < \alpha_{MEOH,2} < \theta_{4,s2} < \alpha_{H2O,2}$$

En el caso de la sección reactiva de la columna principal (Sección 3), el componente considerado como referencia ha sido el metil oleato. Dado que a sección es alimentada la corriente de metanol y la corriente líquida proveniente del rectificador lateral, se ha considerado, con fines de cálculo, una pseudocorriente de alimentación compuesta por los flujos F_2 y FL , con una fracción líquida q_{pf3} dada por:

$$q_{pf3} = \frac{FL}{F_2 + FL} \quad (5.52)$$

Para la sección 3 el orden de las volatilidades relativas es el siguiente:

$$\alpha_{OLAC,3} < \theta_{1,s3} < \alpha_{MEOL,3} < \theta_{2,s3} < \alpha_{GLI,3} < \theta_{3,s3} < \alpha_{MEOH,3} < \theta_{4,s3} < \alpha_{H2O,3}$$

Para el rectificador lateral (Sección 1) se consideró al metanol como el componente de referencia para el cálculo de la volatilidad relativa. En este caso la alimentación es la corriente FV , con una fracción líquida igual a cero. El orden de volatilidades se presenta a continuación:

$$\alpha_{OLAC,1} < \theta_{1,s1} < \alpha_{GLI,1} < \theta_{2,s1} < \alpha_{MEOL,1} < \theta_{3,s1} < \alpha_{MEOH,1} < \theta_{4,s1} < \alpha_{H2O,1}$$

Dado que en este sistema se cuenta con dos condensadores, se requiere calcular dos valores para la relación de reflujo mínima. Para la columna principal, el flujo mínimo de vapor estará dado por:

$$V_{\min, RTCDS(princ)} = \max\{V_{\min, 2}, \bar{V}_{\min, 3} + (1 - q_{pf3})F_{pf3}\} \quad (5.53)$$

y para el rectificador lateral:

$$V_{\min, RTCDS(rect)} = V_{\min, 1} \quad (5.54)$$

Con esto es posible obtener valores para la relación mínima de reflujo. A continuación se efectúa el cálculo del número mínimo de etapas usando la ecuación de Fenske. Se ha considerado al agua como componente ligero clave y al metanol como pesado clave tanto en la sección no reactiva de la columna principal como en el rectificador lateral. En el caso de la sección reactiva, se ha seleccionado al metanol como componente ligero clave y al glicerol como pesado clave. De manera similar a lo realizado con la columna Petlyuk reactiva, el cálculo del número real de etapas se ha efectuado por medio de la ecuación de Gilliland. La relación de reflujo real se ha determinado por medio de los factores $facrdc$ y $facrdcsr$, los cuales multiplican la relación mínima de reflujo para la columna principal y el rectificador lateral, respectivamente. Ambos factores son los principales grados de libertad de este sistema. Ahora bien, como puede observarse en la Figura 5.16, la distribución de las secciones está totalmente determinada, puesto que el flujo de interconexión se ha considerado ubicado en el límite entre la sección 2 y la sección 3 y, por otra parte, las corrientes de alimentación F_1 y F_2 han sido fijadas. Así pues, resulta innecesario el uso de la ecuación de Kirkbride.

5.4.4. Balances de energía

Con el fin de determinar el consumo de energía en los esquemas estudiados, se llevaron a cabo los balances de calor necesarios.

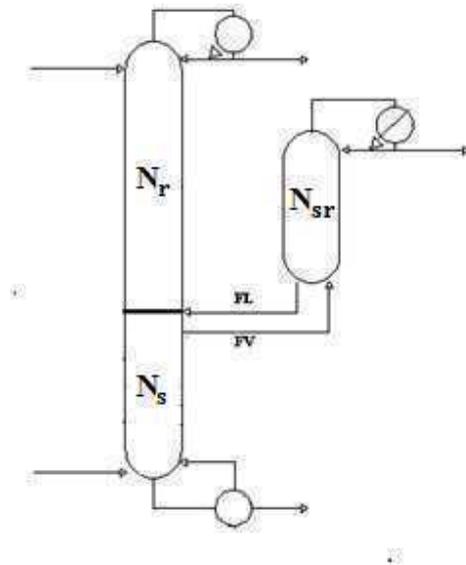


Figura 5.16. Distribución de las etapas en la secuencia directa térmicamente acoplada reactiva.

5.4.4.1. Columna Petlyuk reactiva

En el caso de la columna Petlyuk, las entradas y salidas de energía se presentarán en la columna principal. Así pues, se tienen entradas de calor en las dos corrientes de alimentación F_1 y F_2 , así como en las corrientes provenientes del prefraccionador, $FV1$ y $FL2$. Por otra parte, para que la reacción se lleve a cabo se requiere una entrada de energía, junto con la necesaria para que se efectúe la separación. Así pues, el calor total que entrará al sistema, Q_{ent} , está dado por:

$$Q_{ent} = h_{F1}F_1 + h_{F2}F_2 + h_{FV1}FV1 + h_{FL2}FL2 + Q_{rxn} + Q_{reb} \quad (5.55)$$

Donde F_1 , F_2 , $FV1$ y $FL2$ son los flujos molares correspondientes a cada corriente, Q_{rxn} es la cantidad de calor necesaria para que se lleve a cabo la reacción, Q_{reb} es la energía adicional que requiere alimentarse para que la separación se complete, y h_{F1} , h_{F2} , h_{FV1} y h_{FL2} son las entalpías molares de las respectivas corrientes.

Los valores de las entalpías se obtuvieron del simulador Aspen One y posteriormente se ajustaron a curvas (ver Apéndice B). El calor de reacción se obtiene de la siguiente manera:

$$Q_{rxn} = h_{rxn,i} \left(\frac{v_i}{v_{OLAC}} \right) f z_{OLAC} F_1 \quad (5.56)$$

donde $h_{rxn,i}$ es la entalpía de la reacción con respecto a un componente i y f es la fracción conversión. Asimismo, se ha tomado al ácido oléico como el componente de referencia para la reacción. El valor de $h_{rxn,i}$ se ha calculado a partir de las simulaciones en Aspen One para reactores de equilibrio, considerando i como el propio ácido oléico. En este caso la selección de este componente carece de relevancia puesto que todos los compuestos involucrados en la reacción tienen el mismo coeficiente estequiométrico. Así, se ha obtenido que $h_{rxn,i} = 41573.23$ kJ/kmol de ácido oléico.

Las salidas de energía del sistema corresponden a las corrientes de domo, lateral y fondos, así como a los flujos de interconexión FL1 y FV2. Existirá una liberación de energía térmica en el condensador. Por tanto, el flujo total de energía que sale del sistema, Q_{sal} , está dado por:

$$Q_{sal} = h_D D + h_S S + h_B B + h_{FL1} FL1 + h_{FV2} FV2 + Q_{COND} \quad (5.57)$$

Donde D , S , B , $FL1$ y $FV2$ son los flujos molares correspondientes al producto de domo, lateral y fondos, así como a las respectivas corrientes de interconexión. Por otra parte, h_D , h_S , h_B , h_{FL1} y h_{FV2} son las entalpías molares de cada corriente, mientras que Q_{COND} es el calor que se retira del condensador, el cual está dado por:

$$Q_{COND} = V \sum_{i=1}^{NC} \lambda_i y_{Vd,i} \quad (5.58)$$

Siendo λ_i el calor de vaporización del componente i , x_{Di} la composición en el destilado del componente i y D el flujo total de destilado. Si el sistema opera en estado estacionario, entonces:

$$Q_{ent} = Q_{sal} \quad (5.59)$$

de donde:

$$Q_{reb} = Q_{sal} - (h_{F1}F_1 + h_{F2}F_2 + h_{FV1}FV1 + h_{FL2}FL2 + Q_{rxn}) \quad (5.60)$$

A partir de la ecuación (5.60) es posible evaluar la cantidad de energía que ha de alimentarse al rehervidor de la columna.

5.4.4.2. Secuencia directa térmicamente acoplada reactiva

Los balances de energía para la RTCDS son muy similares. El sistema al cual se aplican los balances es la columna principal. La entrada de energía está dada por las dos corrientes de alimentación, F_1 y F_2 , así como por el flujo de interconexión FL y los requerimientos Q_{rxn} y Q_{reb} . Entonces, la entrada total de calor al sistema está dada por:

$$Q_{ent} = h_{F1}F1 + h_{F2}F2 + h_{FL}FL + Q_{rxn} + Q_{reb} \quad (5.61)$$

Por otra parte, las salidas de energía corresponden a las corrientes de domo y fondos, así como la corriente de interconexión FV y la energía liberada en el condensador, Q_{COND} . Así, la salida total de calor del sistema está dada por:

$$Q_{sal} = h_D D + h_B B + h_{FV} FV + Q_{COND} \quad (5.62)$$

Es importante resaltar que el calor retirado del condensador del rectificador lateral no sale del sistema bajo análisis (la columna principal), por lo cual no se considera dentro del

balance de energía. Teniendo en consideración los balances previos, el requerimiento energético del sistema RTCDS está dado por:

$$Q_{reb} = Q_{sal} - (h_{F1}F_1 + h_{F2}F_2 + h_{FL}FL + Q_{rxn}) \quad (5.63)$$

5.4.5. Planteamiento del modelo y su optimización.

Una vez determinado el sistema de ecuaciones que gobernará cada sistema a estudiar, se lleva a cabo la programación de los modelos en GAMS. Dada la no linealidad de las ecuaciones que representan el equilibrio líquido-vapor, así como de las ecuaciones de diseño, el problema se plantea como de programación no lineal (NLP). Así mismo, debido a la naturaleza mixta entera del sistema, principalmente respecto al número de etapas, es posible pensar en el uso de programación mixta entera no lineal; sin embargo el uso de dicho tipo de técnicas complicaría sobremanera la solución. No obstante, el uso de las ecuaciones de Fenske-Underwood-Gilliland permite tratar el número de etapas como variables continuas, por lo que en este trabajo se emplea programación no lineal, con lo cual el problema se plantea de manera general como:

$$\begin{aligned} &\min x \\ &s.t. \\ &f(x) = R \\ &g(x) > Q \end{aligned} \quad (5.64)$$

Donde x es la función objetivo del sistema, $f(x)$ son restricciones en forma de igualdad y $g(x)$ son restricciones en forma de desigualdad. Se han establecido dos métodos para resolver el problema dado por (5.64). En el primer método, el sistema de ecuaciones es resuelto de forma simultánea en GAMS, siendo entonces las restricciones $f(x)$ y $g(x)$ las dadas por el sistema de ecuaciones que se ha analizado en secciones anteriores, es decir, las ecuaciones de cálculo del ELV, los balances de materia, las ecuaciones de diseño y los balances de energía. En el segundo método, en una primera etapa se busca resolver solamente los

balances de materia y energía, junto con las ecuaciones de cálculo de ELV, con el fin de determinar los flujos y relación de reflujo necesarios para minimizar la función objetivo. En una segunda etapa, la cual se llevó a cabo en una hoja de trabajo de Excel, se efectúa el diseño de las columnas usando los valores óptimos encontrados en la etapa 1. En la Figura 5.17 se presenta un diagrama representativo de ambos métodos.

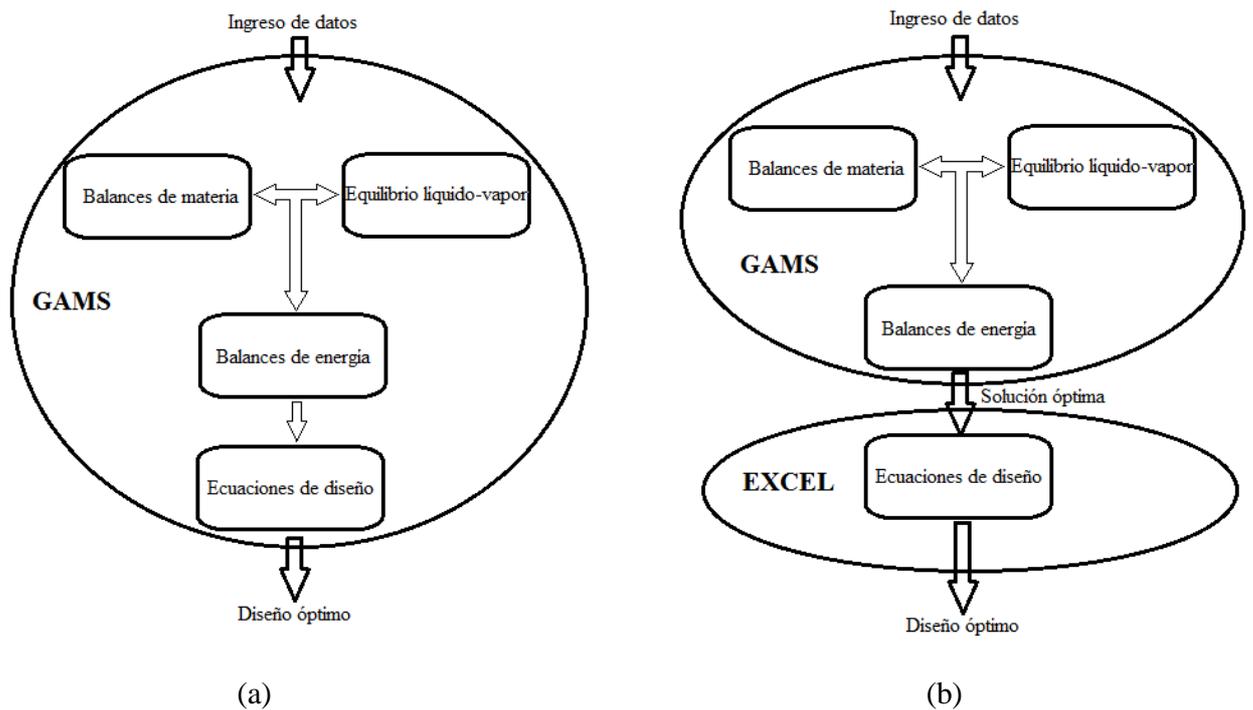


Figura 5.17. Métodos de solución (a) Método 1, (b) Método 2.

En ambos casos, y con el fin de obtener valores iniciales adecuados, se partió de los diseños obtenidos en Aspen Plus, estableciendo una función objetivo *dummy* ($x=1$) con el fin de que GAMS obtuviese la solución al sistema de ecuaciones con los valores iniciales establecidos, sin optimizar. El método de solución empleado tanto para la columna Petlyuk reactiva como para el sistema RTCDS es el dado por el resolutor *CONOPT* (Ver Apéndice C). Una vez obtenida convergencia para el sistema de ecuaciones, se planteó minimizar el consumo de energía en las columnas. Así, en la segunda etapa se hizo $x=Q_{reb}$.

5.4.5.1. Método 1

Al resolver todo el conjunto de ecuaciones de manera simultánea, las restricciones del problema para la columna Petlyuk reactiva están dadas por el siguiente conjunto de ecuaciones:

- Determinación de la distribución de los componentes en la sección no reactiva de la columna principal (10 ecuaciones).
- Determinación de la distribución de los componentes en la sección reactiva de la columna principal (10 ecuaciones).
- Balances de materia globales en la columna principal (20 ecuaciones).
- Balances de materia en el prefractionador (25 ecuaciones).
- Determinación del ELV en el domo y fondo del prefractionador (192 ecuaciones).
- Cálculo de la relación mínima de reflujo y la relación real de reflujo ($71 + 2r_r + 2r_s + 2r_p$ ecuaciones, donde r_r , r_s y r_p son el número de raíces de Underwood para la sección no reactiva, la sección reactiva y el prefractionador, respectivamente).
- Cálculo del número mínimo de etapas (4 ecuaciones).
- Cálculo del número real de etapas (4 ecuaciones).
- Determinación de la distribución de las etapas (6 ecuaciones).
- Balances de energía (60 ecuaciones).

Cabe mencionar que el conteo se ha efectuado sobre las ecuaciones principales que modelan el sistema. Al resolver se presentaron algunos casos en los cuales fue necesario dividir una ecuación en dos o más partes con el fin de facilitar la convergencia, sin embargo cada uno de esos casos se han contado como una sola ecuación. Por otra parte, las variables en cada conjunto de ecuaciones son las siguientes:

- Flujo por componente en el domo y fondo de la sección no reactiva de la columna principal (10).

- Flujo por componente en el domo y fondo de la sección reactiva de la columna principal (10).
- Flujo de destilado, corriente lateral y fondos, así como sus respectivas composiciones (20).
- Flujos entrantes al prefraccionador, así como sus respectivas composiciones (22).
- Flujo de la pseudoalimentación al prefraccionador, así como sus composiciones (11).
- Flujo de las corrientes salientes del prefraccionador (3).
- Equilibrio de fases en domo y fondo del prefraccionador (202).
- Variables involucradas en el cálculo de R_{\min} y R_{col} ($72 + 2rr + 2rs + 2rp$).
- Variables involucradas en el cálculo de N_{\min} (4).
- Variables involucradas en el cálculo del número real de etapas y la distribución de las etapas (10).
- Entalpías, calores de vaporización y entradas y salidas de calor (60).

Así, se tienen en total $(402 + 2rr + 2rs + 2rp)$ ecuaciones con $(424 + 2rr + 2rs + 2rp)$ variables, por lo cual el número de grados de libertad está dado por:

$$F = (424 + 2rr + 2rs + 2rp) - (402 + 2rr + 2rs + 2rp) = 22 \quad (5.65)$$

El número de grados de libertad aquí obtenido merece una breve discusión. 5 de estos grados de libertad corresponden a los flujos por componente en la corriente FL1, y otros 5 a los flujos por componente en FV2. 2 grados más corresponden, como se ha mencionado con anterioridad, al factor de partición f_{part} y al factor de reflujo f_{acrd} . 4 grados de libertad más están representados por las composiciones de la corriente FV1, y otros 4 por las composiciones en la corriente FL2. La quinta composición queda establecida por la restricción de sumatoria para las composiciones. Los últimos dos grados de libertad son la temperatura en el domo del prefraccionador y la temperatura en el fondo del mismo. Cabe mencionar sin embargo que, tanto las composiciones de FV1 y FL2, así como las dos temperaturas mencionadas, se encuentran restringidas puesto que deben cumplir con las ecuaciones que establece el equilibrio líquido-vapor.

Ahora, para el caso de la secuencia térmicamente acoplada directa reactiva, las restricciones del problema están dadas por:

- Determinación de la distribución de los componentes en la sección no reactiva de la columna principal (10 ecuaciones).
- Determinación de la distribución de los componentes en la sección reactiva de la columna principal (10 ecuaciones).
- Determinación de la distribución de los componentes en el rectificador lateral (12 ecuaciones).
- Balances de materia globales en el sistema (20 ecuaciones).
- Determinación del ELV en el fondo del rectificador lateral (96 ecuaciones).
- Cálculo de la relación mínima de reflujo y la relación real de reflujo ($62 + 2r_r + 2r_s + 2r_{sr}$ ecuaciones, donde r_r , r_s y r_{sr} son el número de raíces de Underwood para la sección no reactiva, la sección reactiva y el rectificador lateral, respectivamente).
- Cálculo del número mínimo de etapas (6 ecuaciones).
- Cálculo del número real de etapas (6 ecuaciones).
- Balances de energía (47 ecuaciones).

Las variables en cada conjunto de ecuaciones son las siguientes:

- Flujo por componente en el domo y fondo de la sección no reactiva de la columna principal (10).
- Flujo por componente en el domo y fondo de la sección reactiva de la columna principal (10).
- Flujo por componente en el domo y fondo del rectificador lateral, así como las composiciones de los flujos de interconexión (12).
- Flujo de destilado y fondos en columna principal, flujo de destilado en rectificador lateral y sus respectivas composiciones (20).
- Equilibrio de fases en fondo del rectificador lateral (101).
- Variables involucradas en el cálculo de R_{\min} y R_{col} ($64 + 2r_r + 2r_s + 2r_{sr}$).

- Variables involucradas en el cálculo de N_{\min} (6).
- Variables involucradas en el cálculo del número real de etapas (6).
- Entalpías, calores de vaporización y entradas y salidas de calor (47).

Así pues, se tienen $(269 + 2rr + 2rs + 2rp)$ ecuaciones independientes con $(276 + 2rr + 2rs + 2rp)$ variables, por lo cual el número de grados de libertad está dado por:

$$F = (276 + 2rr + 2rs + 2rp) - (269 + 2rr + 2rs + 2rp) = 7 \quad (5.66)$$

2 de estos grados de libertad corresponden a los factores $facrdc$ y $facrdsr$, que indican el número de veces que se ha de multiplicar el reflujo mínimo para obtener el reflujo real en la columna principal y en el rectificador lateral, respectivamente. 4 grados de libertad corresponden a las composiciones del flujo FV, mientras que el último grado de libertad es la temperatura en el fondo del rectificador lateral. Al igual que en el caso de la columna Petlyuk, dichas composiciones y temperatura deben cumplir con las restricciones del equilibrio líquido-vapor.

5.4.5.2. Método 2

Al resolver solamente las ecuaciones correspondientes a los balances de materia y energía, así como las relaciones de equilibrio líquido-vapor, las restricciones del problema de optimización para la columna Petlyuk reactiva son las siguientes:

- Determinación de la distribución de los componentes en la sección no reactiva de la columna principal (10 ecuaciones).
- Determinación de la distribución de los componentes en la sección reactiva de la columna principal (10 ecuaciones).
- Balances de materia globales en la columna principal (20 ecuaciones).
- Balances de materia en el prefraccionador (25 ecuaciones).
- Determinación del ELV en el domo y fondo del prefraccionador (192 ecuaciones).

- Determinación de las volatilidades relativas en la sección no reactiva, la sección reactiva y el prefraccionador (68 ecuaciones).
- Balances de energía (60 ecuaciones).

Las variables en cada conjunto de ecuaciones son las siguientes:

- Flujo por componente en el domo y fondo de la sección no reactiva de la columna principal (10).
- Flujo por componente en el domo y fondo de la sección reactiva de la columna principal (10).
- Flujo de destilado, corriente lateral y fondos, así como sus respectivas composiciones (21).
- Flujos entrantes al prefraccionador, así como sus respectivas composiciones (22).
- Flujo de la pseudoalimentación al prefraccionador, así como sus composiciones (11).
- Flujo de las corrientes salientes del prefraccionador (3).
- Equilibrio de fases en domo y fondo del prefraccionador (202).
- Volatilidades relativas y pseudoalimentaciones a la columna principal (68).
- Entalpías, calores de vaporización y entradas y salidas de calor (60).

Se tienen entonces (385) ecuaciones con (407) variables. El número de grados de libertad está entonces dado por:

$$F = 407 - 385 = 22 \quad (5.67)$$

Se observa que se tiene el mismo número de grados de libertad que en el método 1. En el caso del método 2, los grados de libertad están dados por los 5 flujos por componente en FL1, los 5 flujos por componente en FV2, el factor de partición f_{part} , la relación de reflujo de la columna, 4 composiciones en FV1, 4 composiciones en FL2, la temperatura en el domo del prefraccionador y la temperatura en el fondo del mismo. Sin embargo, es

necesario recordar que los últimos 10 grados de libertad están limitados por la condición del equilibrio líquido-vapor.

En el caso de la secuencia térmicamente acoplada directa reactiva, las restricciones del problema están dadas por:

- Determinación de la distribución de los componentes en la sección no reactiva de la columna principal (10 ecuaciones).
- Determinación de la distribución de los componentes en la sección reactiva de la columna principal (10 ecuaciones).
- Determinación de la distribución de los componentes en el rectificador lateral (12 ecuaciones).
- Balances de materia globales en el sistema (23 ecuaciones).
- Determinación del ELV en el fondo del rectificador lateral (96 ecuaciones).
- Determinación de las volatilidades relativas en la sección no reactiva, la sección reactiva y el rectificador lateral (56 ecuaciones).
- Balances de energía (47 ecuaciones).

Las variables en cada conjunto de ecuaciones son las siguientes:

- Flujo por componente en el domo y fondo de la sección no reactiva de la columna principal (10).
- Flujo por componente en el domo y fondo de la sección reactiva de la columna principal (10).
- Flujo por componente en el domo y fondo del rectificador lateral, así como las composiciones de los flujos de interconexión (12).
- Flujo de destilado y fondos en columna principal, flujo de destilado en rectificador lateral y sus respectivas composiciones (24).
- Equilibrio de fases en fondo del rectificador lateral (101).
- Volatilidades relativas y pseudoalimentaciones a la columna principal (56).

- Entalpías, calores de vaporización y entradas y salidas de calor (47).

Se tienen en total 254 ecuaciones y 260 variables, por lo que el número de grados de libertad está dado por:

$$F = 260 - 254 = 6 \quad (5.68)$$

Los grados de libertad corresponden a la relación de reflujo de la columna principal, así como las composiciones del flujo FV (4) y la temperatura en el fondo del rectificador lateral. En este caso la relación de reflujo del rectificador lateral no es un grado de libertad, sino que es calculado a partir del calor liberado en el condensador del rectificador. La similitud en cuanto al número de grados de libertad para ambos métodos de solución indica que, en términos de carga térmica, las variables importantes para la optimización están dadas por los balances de materia y energía. Los programas escritos para la solución de los problemas planteados se incluyen en el CD-ROM, mientras que en el Apéndice D se muestra la nomenclatura empleada dentro de los programas para la columna Petlyuk y la secuencia térmicamente acoplada directa reactiva, respectivamente.

Con el fin de determinar si los diseños obtenidos por el método propuesto permiten alcanzar las purezas y conversiones establecidas, se han llevado a cabo simulaciones rigurosas de dichos diseños en Aspen One. Asimismo, con el fin de establecer la mejoría con respecto a los primeros esquemas propuestos, se ha efectuado el cálculo de emisiones de dióxido de carbono, eficiencia termodinámica, costos y eficiencia térmica para las secuencias obtenidas, al igual que se hace para los diseños iniciales.

5.5. Análisis de ciclo de vida

Como una última etapa, y con el fin de determinar el posible impacto ambiental de los procesos analizados, se ha llevado a cabo un análisis de ciclo de vida simplificado para cada una de las alternativas consideradas, comparándolas con el proceso catalítico

convencional (básico). El estudio consta en la determinación de las emisiones ocasionadas por las etapas de mayor relevancia de cada proceso. Con este fin, se ha empleado la base de datos proporcionada por el software GREET1.8[®]. Para el proceso analizado, el cálculo se efectúa en tres etapas: primero, analizar el impacto ambiental considerando solo el consumo de energía dentro del proceso, incluyendo tanto energía térmica como eléctrica. En una segunda etapa, se analiza el proceso considerando el impacto ambiental de la obtención de metanol a partir de gas natural. Finalmente, se lleva a cabo una tercera etapa en la cual se considera el efecto de reciclar el metanol que no reacciona, con lo cual se reducen los requerimientos de metanol fresco.

Dentro de este análisis no se ha considerado el impacto debido a la producción del aceite vegetal empleado como materia prima, debido a que se ha supuesto que el aceite vegetal empleado como materia prima es el mismo en todos los casos analizados, por lo cual las emisiones debida a su producción son las mismas para todos los procesos. Por otra parte, tampoco se considera el impacto ocasionado por el transporte del metanol, bajo la suposición de que el metanol se produce *in situ*, ni el debido a la quema del biodiesel producido, dado que se espera que se tenga una calidad de producto similar, con lo cual las emisiones por unidad de masa deben ser también similares. De la misma manera, se ha supuesto que todos los requerimientos energéticos del proceso se satisfacen por medio de la combustión de gas natural para generar vapor de calentamiento. En esta sección se explicarán a detalle los elementos que se han considerado en el cálculo de emisiones de diversos contaminantes. De manera general, las emisiones de contaminantes están dadas por:

$$1 \times 10^6 X_T = \dot{Q}_{GN} \left[(\%_{QG} X_{GN,QG}) + (\%_{QP} X_{GN,QP}) + X_{P,GN} \right] + \dot{E} (X_{E,PC} + X_{E,QC}) + M \left[(f_P X_{GN,M}) + X_{EN,M} \right] \quad (5.69)$$

Donde X_T es la emisión total de contaminante, \dot{Q}_{GN} es el calor requerido en el proceso de producción de biodiesel, en BTU/lb de biodiesel, $\%_{QG}$ es la proporción de uso de quemadores industriales de tamaño grande para quemar el gas natural, $X_{GN,QG}$ son las emisiones producidas al quemar el combustible en el quemador grande. De manera similar,

$\%_{QP}$ y $X_{GN,QP}$ son la proporción de uso de quemadores industriales pequeños y las emisiones para dicho quemador, respectivamente. $X_{P,GN}$ son las emisiones debidas a la producción del gas natural. \dot{E} es la cantidad total de energía eléctrica requerida para la obtención de biodiesel, en BTU/lb de biodiesel, $X_{E,PC}$ son las emisiones al producir el combustible empleado para la generación de electricidad, mientras que $X_{E,QC}$ indica las emisiones al quemar dicho combustible para generar electricidad. \dot{M} es el metanol necesario para producir biodiesel, en BTU/lb de biodiesel, f_P es un factor de pérdidas en la producción del gas natural empleado para producir metanol, $X_{GN,M}$ representa las emisiones al obtener el gas natural necesario para producir metanol, y $X_{EN,M}$ indica las emisiones al quemar combustible para producir la energía requerida en la obtención del metanol.

Los valores para el porcentaje de uso del quemador grande y el pequeño ($\%_{QG}$ y $\%_{QP}$, respectivamente) se han tomado como 50% para ambos casos, que es el valor dado por default por GREET. Dado que en el proceso se requiere vapor a dos presiones distintas, tal consideración se puede tomar como válida. En el término $X_{P,GN}$ se consideran las emisiones en la producción de gas natural, incluyendo su recuperación, procesamiento y distribución. En la determinación de $X_{E,PC}$ y $X_{E,QC}$ se consideran, de manera proporcional, las diversas tecnologías empleadas en los Estados Unidos para la producción de energía eléctrica, entre ellas la producción con gas natural, carbón, aceite residual, biomasa y combustibles nucleares. El factor de pérdidas en la obtención de gas natural, f_P , se considera igual a la unidad, es decir, no existen pérdidas.

En la Tabla 5.8 se presentan los valores de emisiones empleados para los diversos contaminantes analizados, que son: compuestos orgánicos volátiles (VOC), monóxido de carbono (CO), óxidos de nitrógeno (NOx), partículas de tamaño menor a 10 micras (PM10), partículas de tamaño menor a 2.5 micras (PM2.5), óxidos de azufre (SOx), metano (CH4), óxido nitroso (N2O) y dióxido de carbono (CO2). Todos los datos de emisiones se encuentran en gramos por mmBTU del respectivo combustible/materia prima. Las emisiones debidas al uso de gas natural mostradas en la Tabla 5.8 se han obtenido a partir de la base de datos de GREET1.8 para el año 2010, e incluyen las emisiones debidas a la recuperación, procesamiento, distribución y quema del gas natural. Las emisiones

correspondientes al uso de electricidad se han determinado considerando la distribución porcentual de tipos de fuentes de generación dada por el software GREET1.8, la cual se muestra en la Tabla 5.9. Así pues, el cálculo se ha llevado a cabo con valores estándar de emisiones, bajo la suposición que no existen pérdidas energéticas en las diversas etapas de producción de gas natural y/o metanol. Por otra parte, los datos de emisiones mostrados en la Tabla 5.8 han sido determinados tomando como base la infraestructura disponible en los Estados Unidos. Dadas estas consideraciones, el cálculo aquí presentado es preliminar y de carácter comparativo.

Tabla 5.8. Emisiones de los contaminantes considerados en el análisis de ciclo de vida.

	$X_{GN,QG}$	$X_{GN,QP}$	$X_{P,GN}$	$X_{E,PC}$	$X_{E,QC}$	$X_{GN,M}$	$X_{EN,M}$
VOC	1.557	2.417	5.827	15.518	3.393	5.402	20.019
CO	16.419	28.822	8.010	9.087	45.470	7.053	24.959
NO _x	57.607	30.000	22.825	37.633	186.914	20.270	84.376
PM ₁₀	3.206	2.960	0.878	274.288	13.020	0.745	15.053
PM _{2.5}	3.206	2.960	0.521	68.503	6.979	0.448	14.272
SO _x	0.269	0.269	11.573	19.734	474.130	11.348	24.652
CH ₄	1.100	1.100	196.356	283.365	3.801	120.411	61.425
N ₂ O	1.100	1.100	0.087	0.134	2.674	0.077	0.381
CO ₂	59379	59357	5258	6322	206600	4914	21075

Tabla 5.9. Contribución a las emisiones por generación de electricidad.

Tipo de combustible	Porcentaje de contribución
Aceite residual	1.1%
Gas natural	18.3%
Carbón	50.4%
Biomasa	0.7%
Nuclear	20.0%
Otros	9.5%

Capítulo 6

Resultados

6.1. Simulación del proceso

En esta sección se presentarán los resultados obtenidos en la simulación del proceso de producción de biodiesel con metanol supercrítico. Primero se mostrarán los resultados de las simulaciones realizadas considerando que la reacción de esterificación llega al equilibrio. Posteriormente se presentarán los resultados que se obtuvieron al simular la reacción usando el modelo cinético de primer orden.

6.1.1. Reacción en equilibrio químico

6.1.1.1. Proceso Saka-Dadan

Las características principales requeridas para las bombas se presentan en la Tabla 6.1. En todos los casos la presión se incrementa de 1 atm a 69 atm (7 MPa). *Pump1* se refiere a la bomba de metanol, *Pump2* es la bomba de aceite y *Pump 3* es la bomba de agua. Por otra parte, en la Tabla 6.2 se muestran los resultados obtenidos para los calentadores. En la Tabla 6.2, *Heat1* es el calentador de la corriente de metanol, *Heat2* corresponde a la corriente de aceite y *Heat3* a la corriente de agua. Claramente se observa la gran cantidad de energía que se requiere agregar en esta parte del proceso. En la Tabla 6.3 se muestran las características principales obtenidas en la simulación del reactor de hidrólisis, así como los balances de materia correspondientes. El término de conversión que aparece se refiere a la conversión global de trioleína a ácido oléico.

Tabla 6.1. Características principales de bombas.

	<i>Pump1</i>	<i>Pump2</i>	<i>Pump3</i>
Potencia de freno (hp)	98.03	186.18	212.80
Electricidad (kW)	73.09	138.83	158.69
Flujo volumétrico (m ³ /h)	19.72	44.77	52.67
Eficiencia	0.5169	0.6179	0.6361

Tabla 6.2. Características principales de calentadores.

	<i>Heat1</i>	<i>Heat2</i>	<i>Heat3</i>
Temperatura de entrada (°C)	25	25	25
Temperatura de salida (°C)	270	270	270
Fracción de vapor	1	0	0
Carga térmica (kJ/h)	18669820.3	19560805.6	48998109.3

Tabla 6.3. Características principales del reactor de hidrólisis.

Carga térmica (kJ/h)	-28686924
Conversión	99.99%
Alimentación de agua (kmol/h)	2476.45
Alimentación de trioleína (kmol/h)	45.89
Flujos a la salida del reactor (kmol/h)	
Trioleína	0.0
Dioleína	1.62x10 ⁻⁹
Monooleína	1.81x10 ⁻¹⁶
Agua	2338.77
Glicerol	45.89
Ácido oléico	137.67

Es posible observar en la Tabla 6.3 que los productos intermedios dioleína y monooleína se presentan en cantidades que, para efectos prácticos, se considerarán de aquí en adelante como cero. La trioleína, por otra parte, se consume en su totalidad. Así mismo, de acuerdo con los resultados obtenidos, la reacción de hidrólisis es exotérmica. En la Tabla 6.4 se muestra la composición de las corrientes separadas en el decantador. Se observa que el glicerol y una proporción importante de agua son separadas en una de las fases, mientras que el ácido oléico se recupera prácticamente en su totalidad junto con cierta cantidad de agua en la otra fase.

Tabla 6.4. Distribución de los componentes en el decantador.

(kmol/h)	Alimentación	Fase aceitosa	Fase acuosa
Agua	2338.77	129.14	2209.63
Glicerol	45.89	0.94	44.95
Ácido oléico	137.68	137.54	0.14

Los equipos hasta aquí descritos son comunes a todas las simulaciones realizadas. En el caso del proceso convencional, el equipo conectado a la corriente rica en aceite es el reactor de equilibrio en el cual se lleva a cabo la reacción de esterificación. Los resultados obtenidos para dicho reactor se presentan en la Tabla 6.5. El término de conversión corresponde a la transformación de ácido oléico a metil oleato. Asimismo, el flujo molar total incluye el flujo de la corriente de aceite y el flujo de metanol.

Tabla 6.5. Características del reactor de esterificación.

Flujo molar total (kmol/h)	680.28
Conversión	99%
Carga térmica (kJ/h)	12959745.0
Presión (MPa)	7

En la Tabla 6.6 se muestran las características de la columna de destilación empleada para separar el agua, mientras que en la Tabla 6.7 se presentan las características del tanque de vaporización usado para purificar el biodiesel. Dicho tanque opera a una presión de 1 atm debido a que esta presión favorece la separación del metanol.

Tabla 6.6. Características de la columna de destilación en el proceso convencional.

Número de etapas	10
Flujo de fondos (kmol/h)	414.59
Relación de reflujo	4.31
Presión en el domo (MPa)	7
Etapas de alimentación	5
Pureza del biodiesel (% masa)	81.87%
Carga térmica (kJ/h)	45047117.9

Tabla 6.7. Características del tanque de vaporización en el proceso convencional.

Fracción de vapor	0.6606
Temperatura (K)	423
Presión (MPa)	0.1013
Carga térmica (kJ/h)	-11189446

6.1.1.2. Proceso de destilación reactiva

En el caso del proceso con destilación reactiva, se probó inicialmente con una columna de 40 etapas, cuyo perfil de composiciones de presenta en la Figura 6.1. Claramente se observa que hay una región de la columna en la cual no existe variación en los perfiles de composición, lo cual implica que hay un exceso de etapas en la columna. Así pues, se redujo el número de etapas, manteniendo la pureza del biodiesel fija y revisando que la conversión no cambiase considerablemente. Las características de dos esquemas de destilación reactiva con diferente número de etapas se presentan en la Tabla 6.8. Dichos

esquemas se obtuvieron por variación del número de etapas del diseño inicial hasta encontrar un diseño con bajo consumo de energía que cumpliera con los requisitos de pureza establecidos.

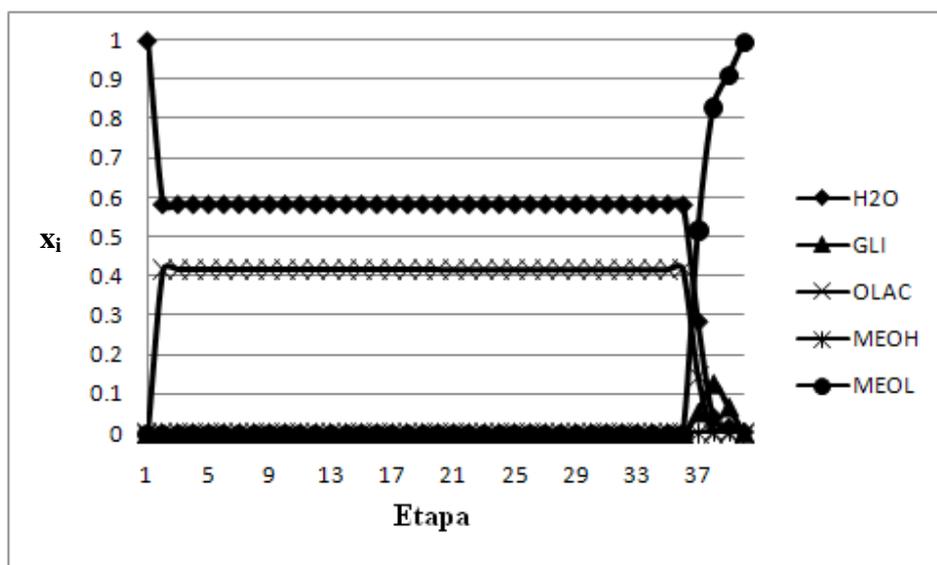


Figura 6.1. Perfil de composiciones en fase líquida para la columna de destilación reactiva de 40 etapas (% masa).

Tabla 6.8. Características de dos esquemas de destilación reactiva.

	RD1	RD2
Número de etapas	15	9
Flujo de fondos (kmol/h)	255.83	255.83
Relación de reflujo	2.2242	2.3697
Carga térmica (kJ/h)	34770314.5	36291993.3
Etapas de alimentación de metanol	15	9
Etapas de alimentación de ácido oléico	2	2
Etapas de extracción de corriente lateral	10	5
Etapas reactivas	10-15	4-9
Conversión	99%	99%
Pureza de biodiesel (% masa)	90%	90%

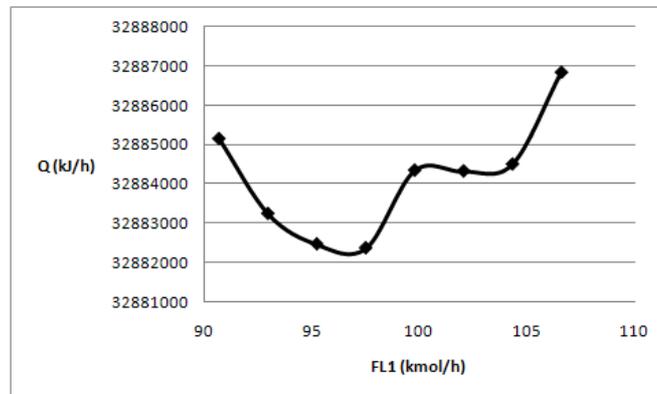
Se observa en la Tabla 6.8 que la columna con 15 etapas requiere una menor cantidad de energía para llevar a cabo el proceso de reacción-separación, por lo cual este diseño se tomó como base para análisis posteriores. La columna con 9 etapas se presenta como referencia, puesto que en dicho sistema se comienza a observar un incremento importante en el consumo de energía. Asimismo, la alimentación de metanol se ha fijado en el fondo de la columna. Esto se debe a que al alimentar la corriente de alcohol en etapas superiores se ha observado un incremento en el consumo de energía. La razón de dicho comportamiento puede ser que el alimentar el metanol en fase vapor en las últimas etapas de la columna ayuda a la evaporación de la corriente que llega al fondo de la misma, reduciendo el requerimiento de vapor de agua.

6.1.1.3. Destilación reactiva con acoplamiento térmico

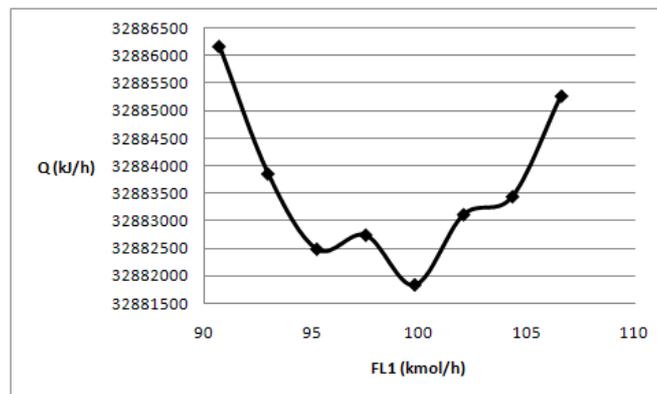
Una vez obtenido el diseño para la columna reactiva, se llevaron a cabo las simulaciones para la columna Petlyuk reactiva, cuyo diseño final se presenta en la Tabla 6.9.

Tabla 6.9. Características de la columna Petlyuk reactiva.

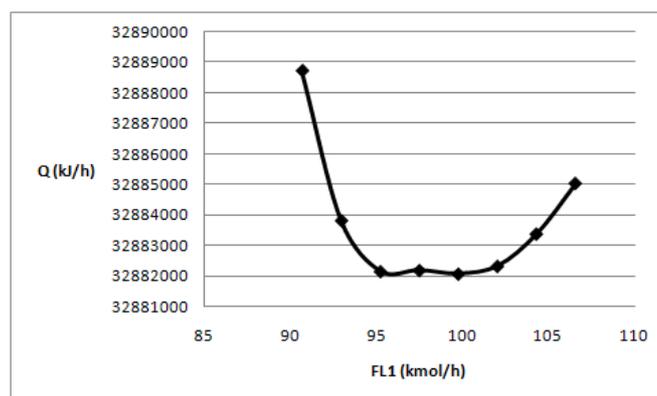
	Prefracionador	Columna principal
Número de etapas	4	11
Flujo de fondos (kmol/h)	141.47	255.83
Relación de reflujo	1.6652	1.8880
Carga térmica (kJ/h)	0	31165410.7
Etapas de alimentación de metanol	-	11
Etapas de alimentación de ácido oléico	-	2
Etapas de extracción de corriente lateral	-	8
Etapas reactivas	-	7-11
Conversión	-	99%
Pureza de biodiesel (% masa)	-	90%
Etapas de interconexión	1,4	3,4-6,7
FL1 (kmol/h)	-	109
FV2 (kmol/h)	-	100



(a)



(b)



(c)

Figura 6.2. Curvas de optimización para la columna Petlyuk reactiva (a) $FV2 = 106$ kmol/h, (b) $FV2 = 109$ kmol/h, (c) $FV2 = 111$ kmol/h.

Los valores de los flujos de interconexión presentados en la Tabla 6.9 corresponden a los obtenidos como óptimos locales tras un barrido de los diversos valores de FL1 y FV2 posibles. En la Figura 6.2 se muestran las curvas de optimización obtenidas; se observa la existencia de diversos óptimos locales.

Una vez que las corrientes lateral y de fondos abandonan la columna reactiva, son alimentadas a tanques de vaporización con el fin de alcanzar una mayor pureza. Las características del tanque de vaporización conectado a la corriente lateral tanto para la columna reactiva RD1 como para la columna Petlyuk reactiva se presentan en la Tabla 6.10. En la Tabla 6.11 se muestran las características del tanque de vaporización conectado a la corriente de fondos, en el cual se elimina principalmente metanol del biodiesel.

Tabla 6.10. Características del tanque flash unido a la corriente lateral.

	Proceso con RD1	Proceso con columna Petlyuk
Temperatura (K)	433	433
Fracción de vapor	0.9335	0.9333
Carga térmica (kJ/h)	1938004.94	1625417.02
Flujo total de vapor (kmol/h)	148.17	148.14
Flujo de vapor por componente (kmol/h)		
Agua	7.1467	4.4303
Glicerol	0.0656	0.0659
Ácido oléico	0.0026	0.0001
Metanol	140.7241	143.3971
Metil oleato	0.2357	0.2418

En la Tabla 6.12 se muestra una comparación del consumo total de energía para la sección de esterificación en los diversos procesos. En el caso del proceso convencional, dicho consumo involucra el reactor y la posterior purificación del biodiesel. En el caso de los procesos con sistemas intensificados, el consumo se refiere al requerimiento energético de las columnas reactivas, así como el correspondiente a la subsecuente purificación de las

corrientes que abandonan dichas columnas. El término TCRD se refiere al proceso con la columna Petlyuk reactiva.

Tabla 6.11. Características del tanque flash unido a la corriente de fondos.

	Proceso con RD1	Proceso con columna Petlyuk
Temperatura (K)	433	433
Fracción de vapor	0.4943	0.4945
Carga térmica (kJ/h)	-12196364	-12147224
Pureza del biodiesel (% masa)	99.6%	99.6%
Flujo total de líquido (kmol/h)	129.34	129.29
Flujo de líquido por componente (kmol/h)		
Agua	0.00008	0.0003
Glicerol	0.2054	0.2051
Ácido oléico	0.0000	0.0000
Metanol	2.4261	2.4426
Metil oleato	126.7088	126.6639

Tabla 6.12. Consumo total de energía para la etapa de esterificación.

Proceso	Q_T (kJ/h)	Ahorro de energía
Convencional	46817416.9	0%
RD1	24511955.4	47.64%
RD2	26225435.9	43.98%
TCRD	20643603.7	55.91%

6.1.2. Reacción con modelo cinético

Una vez que se concluyó el análisis de los diversos sistemas considerando que la reacción se lleva a cabo hasta el equilibrio, se probó con el modelo cinético de primer orden. El diagrama de Arrhenius para la reacción de esterificación se presenta en la Figura 6.3. Para

ajustar estos datos a una ecuación tipo Arrhenius (Ecuación 5.2), se llevó a cabo una regresión lineal de los mismos, obteniéndose un valor $R^2 = 0.9911$. A partir de dicha regresión, el valor de E_A fue calculado como 75372.23 J/mol. Esta cinética se probó por medio de la simulación de un reactor por lotes. El balance de materia de dicho reactor para un tiempo de reacción de 30 minutos se muestra en la Tabla 6.13. Se obtienen conversiones superiores al 95%, lo cual, según se muestra en la Figura 6.4, se aproxima a los resultados experimentales presentados por Minami y Saka (2006).

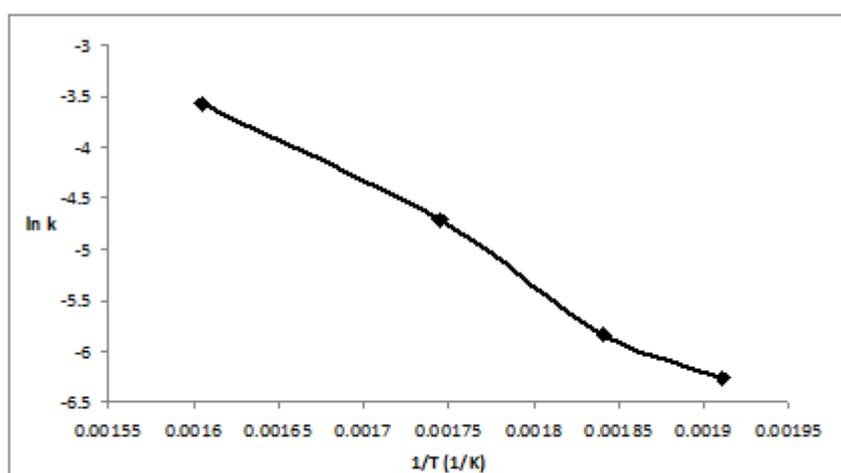


Figura 6.3. Diagrama de Arrhenius para la reacción de esterificación.

Tabla 6.13. Balance de materia para la esterificación de ácido oléico en un reactor por lotes.

(kmol/h)	Inicio	Final
Ácido oléico	100	0.5438
Metanol	300	200.5439
Metil oleato	0	99.4561
Agua	0	99.4561

En la Figura 6.4 se presenta la conversión de ácido oléico a metil oleato con respecto al tiempo usando el modelo de primer orden, así como los obtenidos experimentalmente y por medio del modelo de reacción reversible propuesto por Minami y Saka (2006). Se observa que al utilizar el modelo de primer orden se obtienen conversiones mayores a las obtenidas

experimentalmente, lo cual puede deberse al efecto de la reacción en sentido inverso. Por otra parte, la forma exponencial de las curvas, así como la velocidad con que comienza a obtenerse metil oleato, implican que la cantidad de metanol en exceso es suficiente para considerar que la reacción directa se comporta como de primer orden. Así pues, con fines de simulación se ha considerado aceptable el modelo cinético de primer orden. Efectuando la simulación de la reacción en un reactor tipo CSTR se obtiene un volumen de reactor de 92 m^3 , el cual se tomará como base para dimensionar el reactor tubular dentro de proceso.

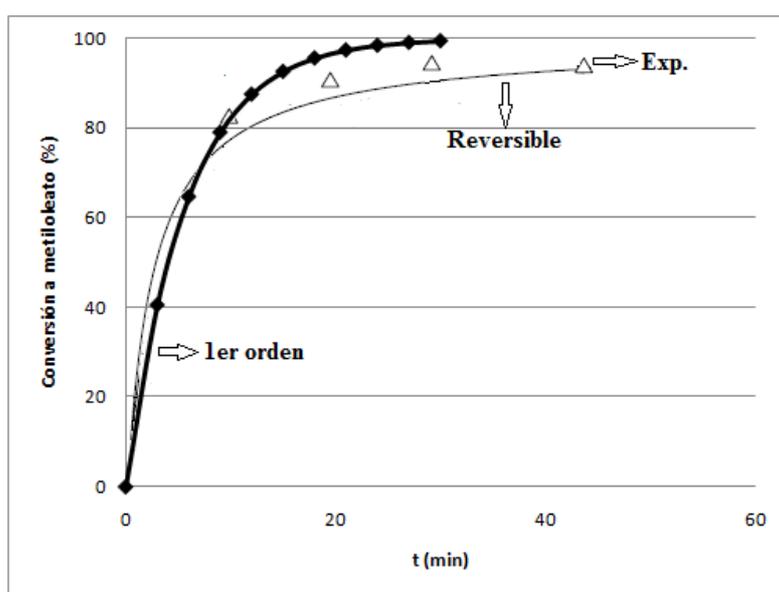


Figura 6.4. Comparación de la conversión obtenida de la simulación con los datos reportados por Minami y Saka (2006).

6.1.2.1. Proceso Saka-Dadan

Con el modelo cinético de primer orden se llevaron a cabo las simulaciones de las diversas alternativas de proceso. Para el caso del proceso convencional, se emplearon dos reactores de esterificación del tipo tubular. Las características de dichos reactores se presentan en la Tabla 6.14. En dicha Tabla, el término de conversión se refiere a los moles de metil oleato producidos a partir de la alimentación de ácido oléico al reactor, mientras que el término de

conversión global se refiere a los moles de metil oleato producidos a partir de la alimentación de ácido oléico a la etapa de esterificación. En la Tabla 6.15, por otra parte, se presentan las características de la columna de destilación intermedia, para la cual se consideró emplear platos perforados (Sieve). En la Tabla 6.16 se presentan los resultados obtenidos para el tanque de vaporización en el cual el biodiesel es purificado.

Tabla 6.14. Características de los reactores de esterificación.

	<i>Ester</i>	<i>EsterI</i>
Temperatura (°C)	270	270
Longitud (m)	147.5	36.6
Diámetro (m)	0.91	0.61
Tiempo de residencia (h)	0.35	0.11
Conversión	97.27%	69.26%
Conversión global	97.27%	99.16%
Carga térmica (kJ/h)	12756013.6	795609.01

Tabla 6.15. Características de la columna de destilación en el proceso convencional.

Número de etapas	25
Flujo de fondos (kmol/h)	415.04
Relación de reflujo	2.8
Presión en el domo (MPa)	7
Etapas de alimentación	15
Diámetro (m)	3
Pureza del biodiesel (% masa)	79.85%
Carga térmica (kJ/h)	28074296.5

6.1.2.2. Proceso de destilación reactiva

En el caso del proceso con destilación reactiva, se empleó como diseño base el de 15 etapas (RD1) obtenido al analizar el sistema considerando la reacción en equilibrio. En la Tabla 6.17 se muestra la variación de la carga térmica, la conversión y el diámetro de la columna

al cambiar el tiempo de residencia total en la sección reactiva. Nótese que el cambio en el tiempo de residencia no implica variaciones considerables en los parámetros estudiados, al menos al considerar el sistema en estado estacionario. Es posible que esto se deba a la alta velocidad de reacción. Así pues, se estableció el tiempo de residencia como 0.3 horas para todos los sistemas de destilación reactiva estudiados.

Tabla 6.16. Características del tanque de vaporización en el proceso convencional.

Fracción de vapor	0.6631
Temperatura (K)	433.15
Presión (MPa)	0.1013
Carga térmica (kJ/h)	-10916364
Pureza del biodiesel (% masa)	98.80%

Tabla 6.17. Comportamiento de la columna de destilación reactiva al variar el tiempo de residencia.

t (h)	Q (kJ/h)	Conversión	Diámetro (m)
0.1	35671491.7	0.9979	3.2038
0.2	35196869.3	0.988	3.2100
0.3	35053076.2	0.9915	3.2117
0.4	34971909.9	0.9934	3.2119
0.5	34919834.7	0.9946	3.2118
0.6	34883643.2	0.9954	3.2116
0.7	34856625.9	0.9960	3.2114
0.8	34835871.4	0.9965	3.2112
0.9	34819409.4	0.9969	3.2110
1.0	34806035.9	0.9972	3.2109

En la Tabla 6.18 se presentan las características principales de la columna de destilación reactiva. Se observa que, como era esperado, la relación de reflujo, la conversión y la carga térmica de esta columna es muy similar a las correspondientes al sistema en equilibrio. En la Figura 6.5 se muestran los perfiles de composición para la columna de destilación

reactiva, mientras que en la Figura 6.6 se presenta el avance de la reacción a lo largo de la columna.

Tabla 6.18. Características de la columna de destilación reactiva.

Número de etapas	15
Flujo de fondos (kmol/h)	255.79
Relación de reflujo	2.2504
Diámetro (m)	3.5
Carga térmica (kJ/h)	35053076.2
Etapas de alimentación de metanol	15
Etapas de alimentación de ácido oléico	2
Etapas de extracción de corriente lateral	10
Etapas reactivas	10-15
Conversión	99.15%
Pureza de biodiesel (% masa)	90.00%

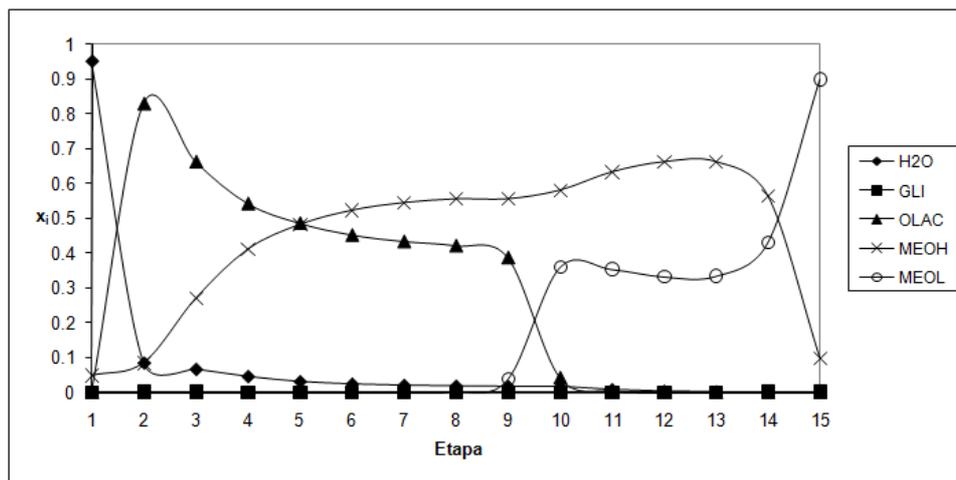


Figura 6.5. Perfiles de composición para la columna de destilación reactiva.

Se observa en la Figura 6.6 que la mayor parte de la reacción se lleva a cabo en las etapas 9-11. Esto indica que conforme el ácido oléico y el metanol entra en contacto, la reacción comienza a llevarse a cabo rápidamente. Asimismo, debido a que por cada mol de reactivo consumido se produce un mol de producto, se observa simetría en los perfiles. En la Figura 6.7 es posible observar los cambios que presenta la constante de equilibrio de fases en las diferentes etapas de la columna.

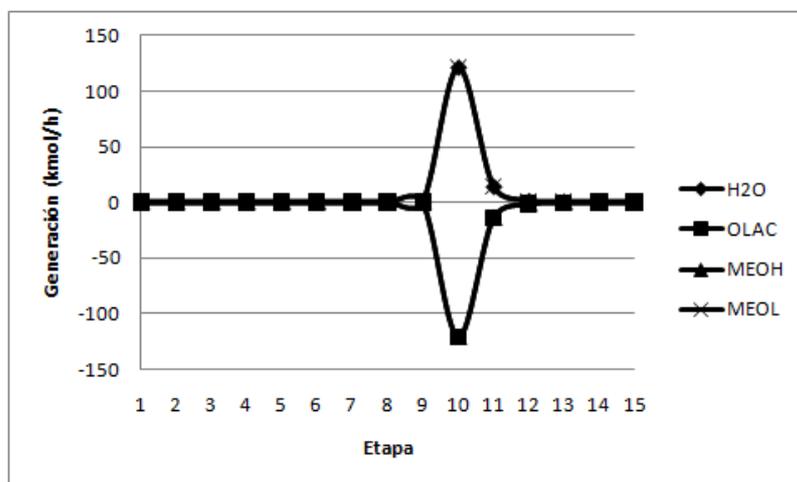


Figura 6.6. Avance de la reacción en la columna de destilación reactiva.

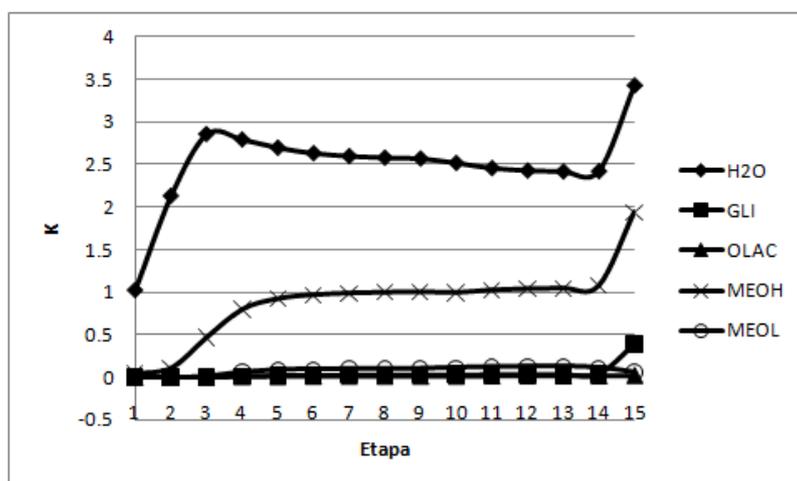


Figura 6.7. Constante de equilibrio de fases en la columna de destilación reactiva.

6.1.2.3. Destilación reactiva con acoplamiento térmico

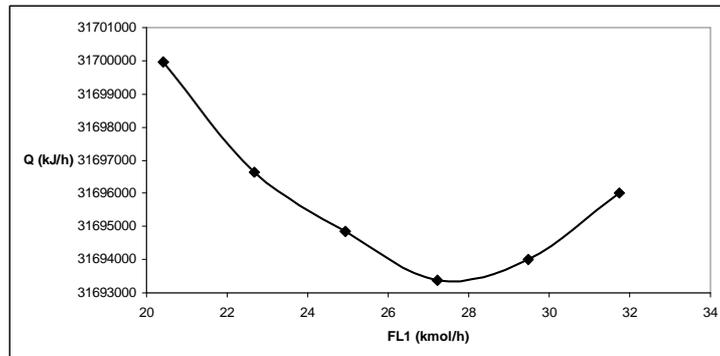
El siguiente caso bajo análisis involucra el uso de la columna Petlyuk reactiva. En la Tabla 6.19 se presentan las características principales de la columna Petlyuk empleada en las simulaciones. Se observa que el diseño es el mismo que el empleado al considerar la reacción en equilibrio. Los flujos de interconexión son distintos, pero la diferencia en cuanto al consumo de energía no es grande. Los valores de FL1 y FV2 presentados en la Tabla 6.19 corresponden a los óptimos obtenidos por medio de un barrido para diferentes valores de los flujos, tal como se muestra en la Figura 6.8.

Tabla 6.19. Características de la columna Petlyuk reactiva.

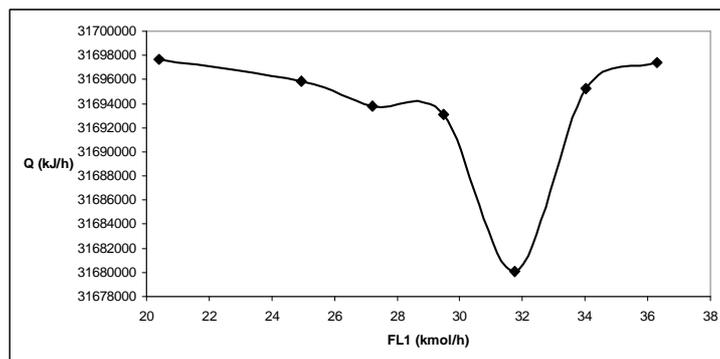
	Prefraccionador	Columna principal
Número de etapas	4	11
Flujo de fondos (kmol/h)	43.47	255.79
Relación de reflujo	1.7439	1.9374
Diámetro (m)	0.05	2.5
Carga térmica (kJ/h)	0	31680293.7
Etapas de alimentación de metanol	-	11
Etapas de alimentación de ácido oléico	-	2
Etapas de extracción de corriente lateral	-	8
Etapas reactivas	-	7-11
Conversión	-	99.15%
Pureza de biodiesel (% masa)	-	90.00%
Etapas de interconexión	1,4	3,4-6,7
FL1 (kmol/h)	-	32
FV2 (kmol/h)	-	32

De las curvas de optimización para la columna Petlyuk reactiva (Figuras 6.2 y 6.8), se puede observar que aún variaciones grandes en los flujos de interconexión no implican una reducción drástica en el consumo de energía. Esto se debe a que las alimentaciones al

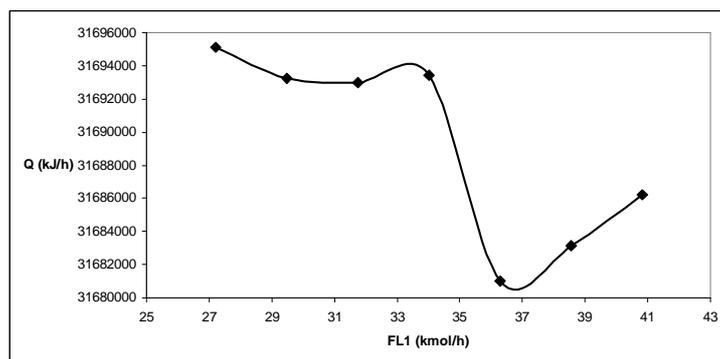
sistema entran a la columna principal y no al prefraccionador, por lo cual este último solo cumple con la función de redistribuir los flujos en la columna principal.



(a)



(b)



(c)

Figura 6.8. Curvas de optimización para la columna Petlyuk reactiva (a) FV2 = 29 kmol/h, (b) FV2 = 32 kmol/h, (c) FV2 = 34 kmol/h.

En la Figura 6.9 se pueden observar los perfiles de composiciones en el prefractionador del sistema Petlyuk reactivo, mientras que en la Figura 6.10 se presentan dichos perfiles para la columna principal. En la Figura 6.9 se observan variaciones muy pequeñas en las composiciones al pasar por el prefractionador. La importancia de este hecho se remarcará en secciones posteriores.

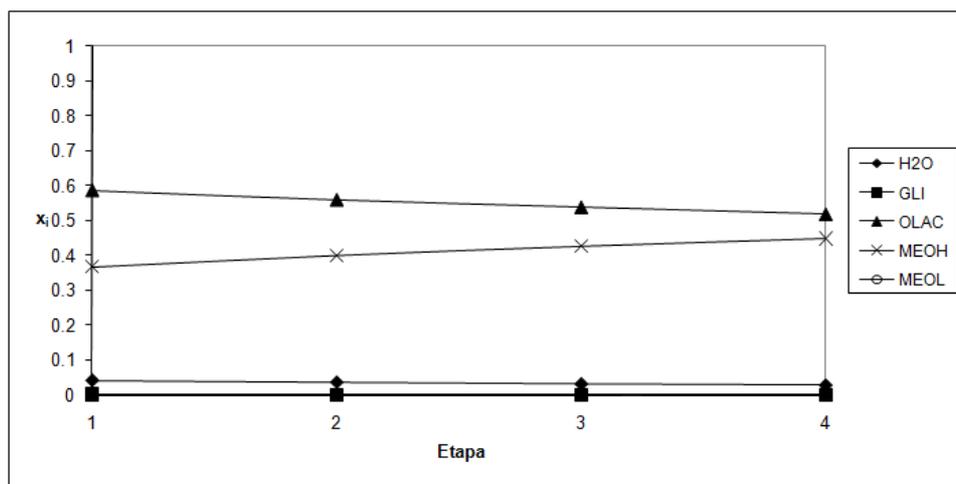


Figura 6.9. Perfiles de composición para el prefractionador del sistema Petlyuk reactivo.

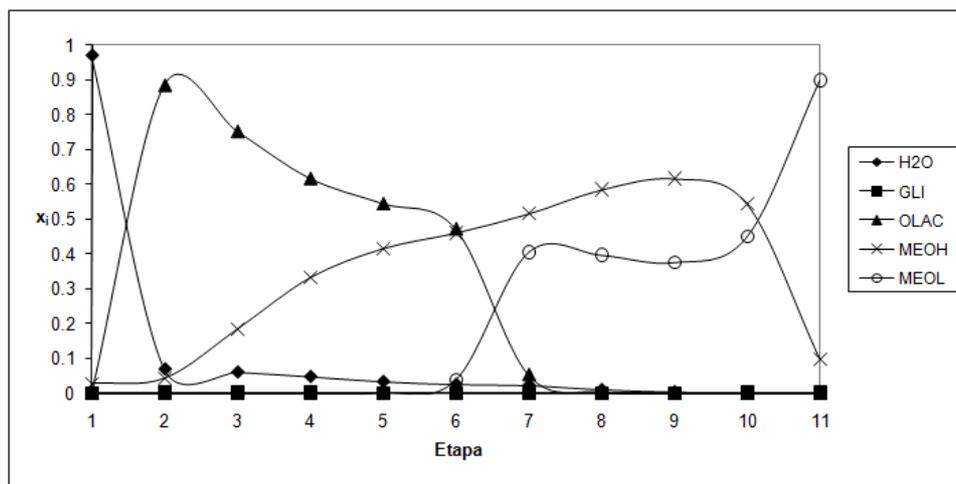


Figura 6.10. Perfiles de composición para la columna principal del sistema Petlyuk reactivo.

El avance de la reacción en la columna principal se muestra en la Figura 6.11. La reacción se lleva a cabo casi en su totalidad entre las etapas 6 y 8. En las Figuras 6.12 y 6.13 se presenta la constante de equilibrio de fases en el prefraccionador y en la columna principal, respectivamente.

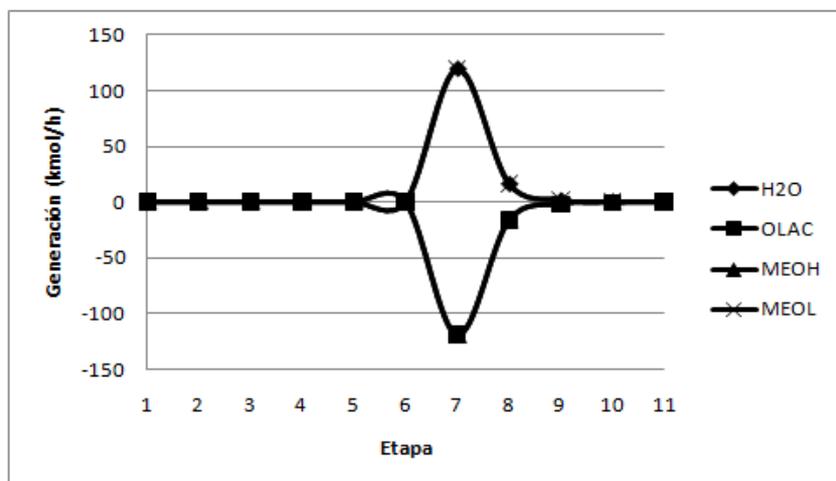


Figura 6.11. Avance de la reacción en la columna principal del sistema Petlyuk reactivo.

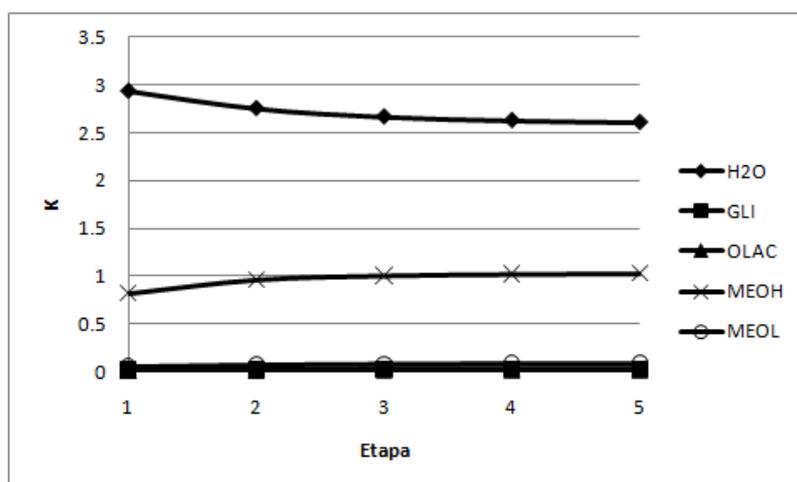


Figura 6.12. Constante de equilibrio de fases en el prefraccionador del sistema Petlyuk reactivo.

A continuación se llevó a cabo el análisis de la secuencia térmicamente acoplada directa reactiva (RTCDS), obteniéndose el diseño presentado en la Tabla 6.20.

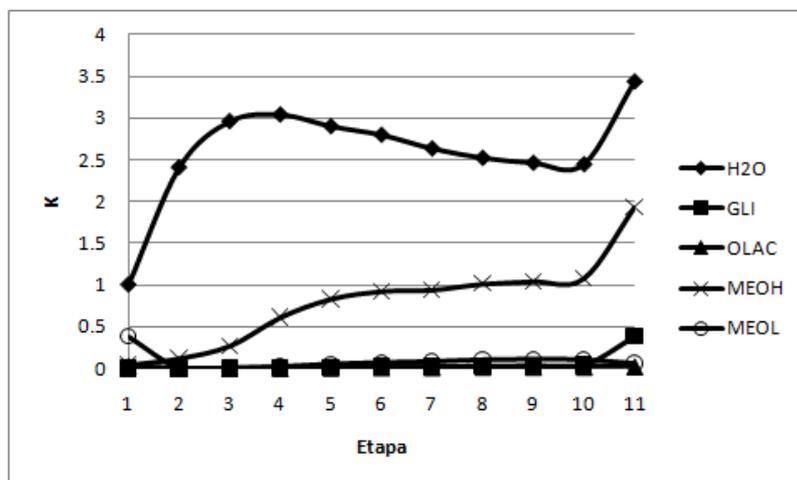


Figura 6.13. Constante de equilibrio de fases en la columna principal del sistema Petlyuk reactivo.

Tabla 6.20. Características del sistema RTCDS.

	Columna principal	Rectificador
Número de etapas	10	5
Flujo de fondos (kmol/h)	255.62	6.80
Relación de reflujo	1.3621	0.0604
Diámetro (m)	2.42	0.46
Carga térmica (kJ/h)	27745592.9	0
Etapa de alimentación de metanol	10	-
Etapa de alimentación de ácido oléico	2	-
Etapas reactivas	7-10	-
Conversión	99.15%	-
Pureza de biodiesel (% masa)	91.29%	-
Etapas de interconexión	8,9	5
FV (kmol/h)	181	-

En el sistema RTCDS, una vez ajustadas las especificaciones de pureza, al intentar cambiar el flujo de vapor FV ocurrían errores en el balance de materia, por lo cual no se llevó a cabo

la optimización de dicho flujo. Es posible que esto se deba a la presencia de la reacción química, la cual restringe el valor de FV con el fin de mantener la conversión y las purzas en los valores deseados. En la Figura 6.14 se presentan los perfiles de composiciones en base másica para la columna principal del sistema RTCDS, mientras que en la Figura 6.15 se muestran dichos perfiles para el rectificador lateral. Por otra parte, en la Figura 6.16 se muestra el avance de la reacción en la columna principal. La reacción, como puede verse, se lleva a cabo en gran parte en la etapa 7, completándose en las etapas inferiores.

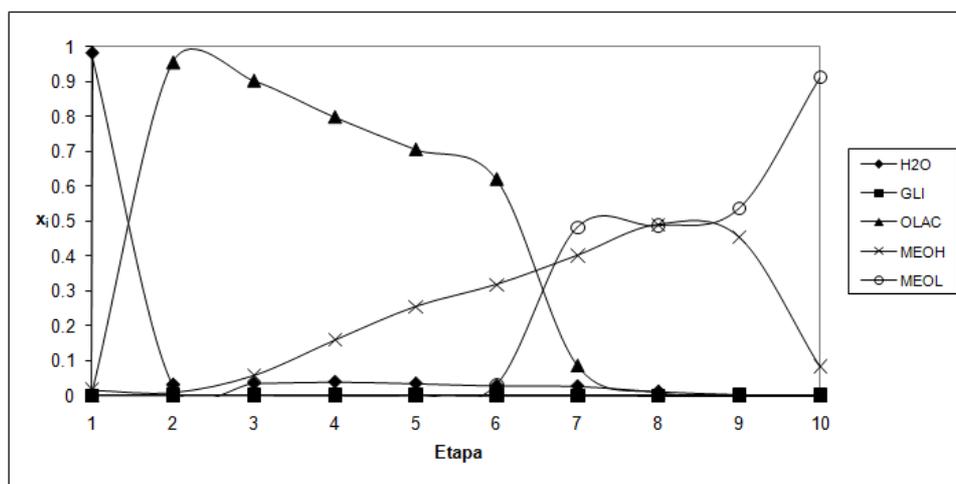


Figura 6.14. Perfiles de composición para la columna principal del sistema RTCDS.

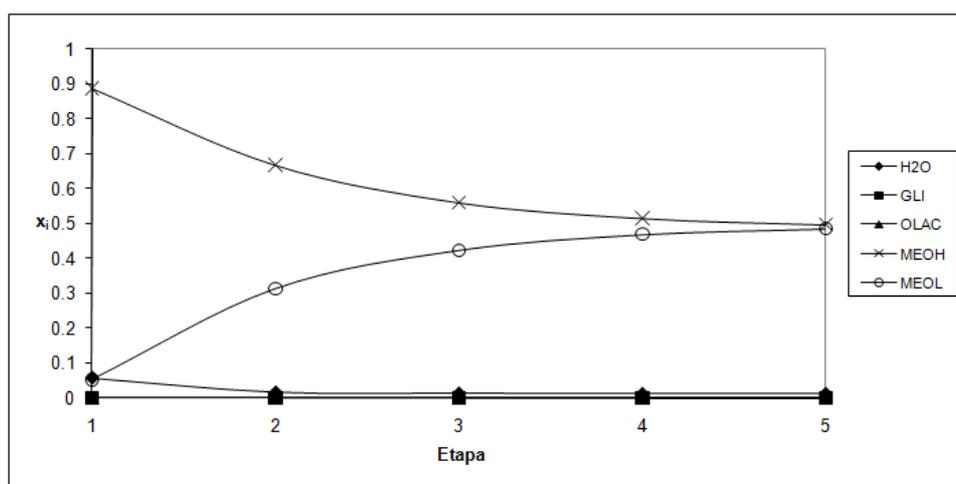


Figura 6.15. Perfiles de composición para el rectificador lateral del sistema RTCDS.

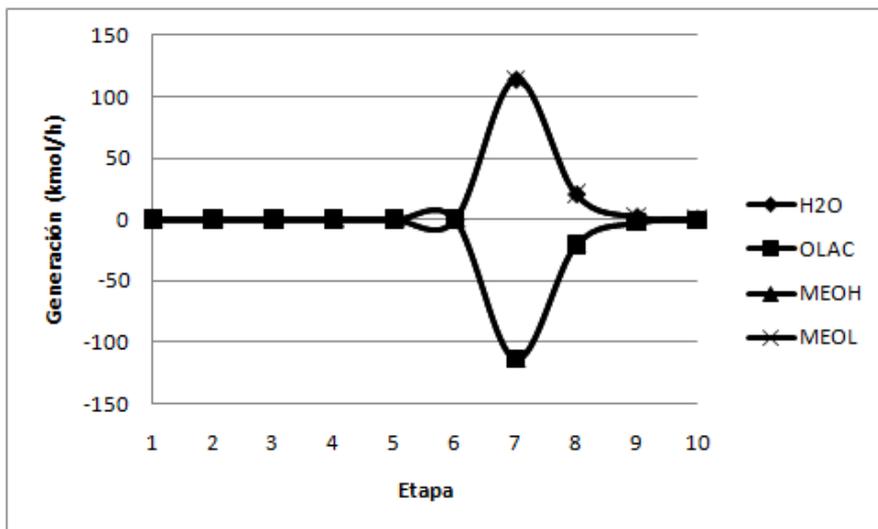


Figura 6.16. Avance de la reacción en la columna principal del sistema RTCDS.

En las Figuras 6.17 y 6.18 se muestra la variación de la constante de equilibrio para la columna principal y el rectificador lateral, respectivamente. Se observa una gran variación en los valores de K para el agua y el metanol en la columna principal, debido a los cambios en la composición y a su alta volatilidad con respecto al resto de los componentes.

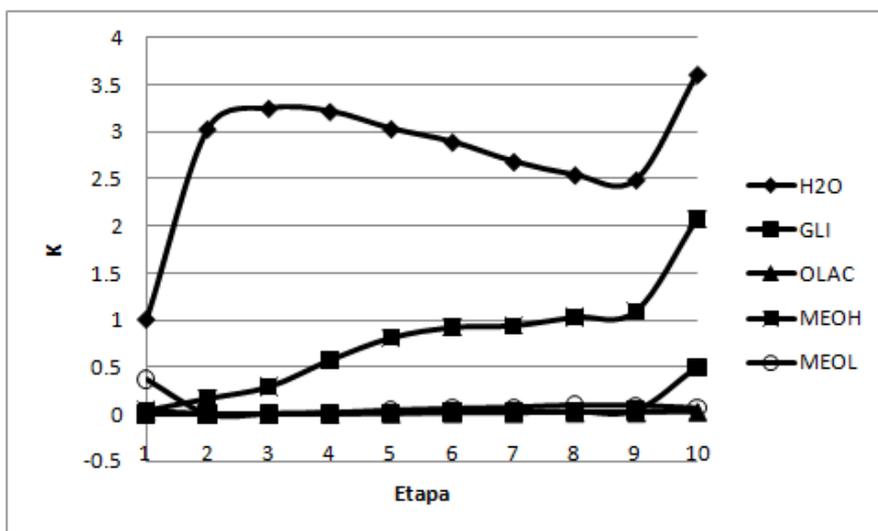


Figura 6.17. Constante de equilibrio de fases en la columna principal del sistema RTCDS.

En la Figura 6.19 se presentan los perfiles de temperatura para los tres sistemas intensificados: la columna de destilación reactiva, la columna Petlyuk reactiva y el sistema RTCDS.

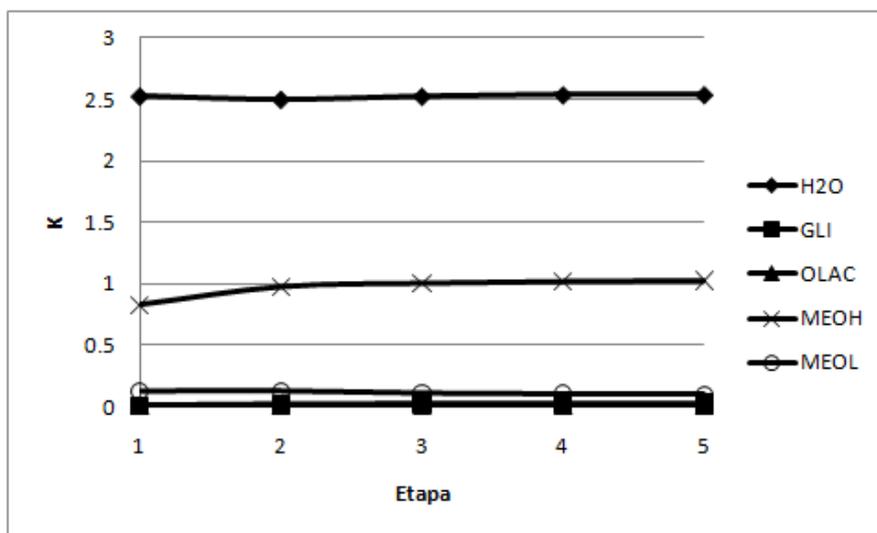


Figura 6.18. Constante de equilibrio de fases en el rectificador lateral del sistema RTCDS.

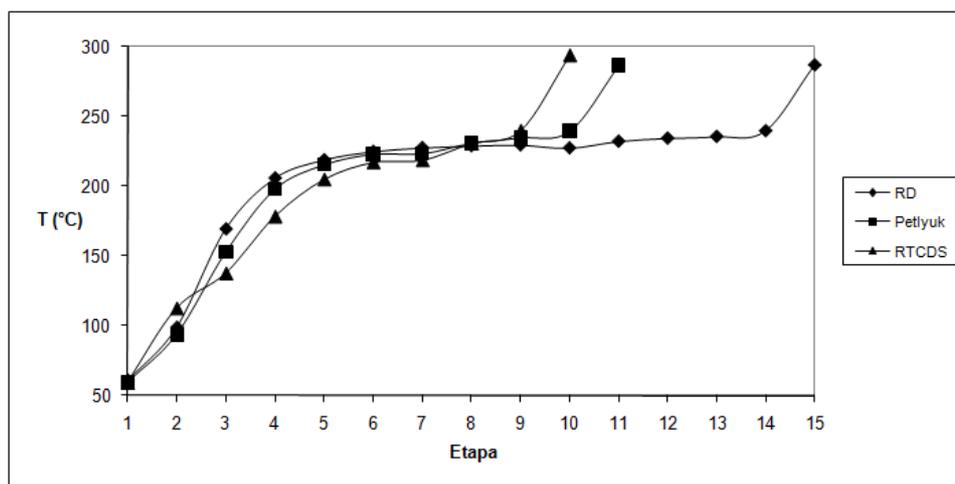


Figura 6.19. Perfiles de temperatura para los sistemas intensificados.

Con el fin de reducir el consumo de electricidad, se utilizaron turbinas hidráulicas en las secciones donde se requiere reducir la presión de las corrientes. Los resultados para dichas turbinas en los tres procesos intensificados se presentan en las Tablas 6.21-23.

Tabla 6.21. Características principales de las turbinas hidráulicas en el proceso con destilación reactiva.

	<i>HTURB1</i>	<i>HTURB2</i>	<i>HTURB3</i>
Presión a la entrada (atm)	69.16	69.40	69.06
Presión a la salida(atm)	1.00	1.00	1.00
Potencia de freno (hp)	17.72	111.29	101.54
Electricidad producida (kW)	13.22	82.99	75.72
Flujo volumétrico (m ³ /h)	14.50	65.37	60.67
Eficiencia	0.4749	0.6592	0.6513

Tabla 6.22. Características principales de las turbinas hidráulicas en el proceso con la columna Petlyuk reactiva.

	<i>HTURB1</i>	<i>HTURB2</i>	<i>HTURB3</i>
Presión a la entrada (atm)	69.20	69.40	69.06
Presión a la salida(atm)	1.00	1.00	1.00
Potencia de freno (hp)	18.31	111.16	101.54
Electricidad producida (kW)	13.65	82.89	75.72
Flujo volumétrico (m ³ /h)	14.87	65.31	60.67
Eficiencia	0.4783	0.6590	0.6513

Tabla 6.23. Características principales de las turbinas hidráulicas en el proceso con el sistema RTCDS.

	<i>HTURB2</i>	<i>HTURB3</i>
Presión a la entrada (atm)	69.40	69.06
Presión a la salida(atm)	1.00	1.00
Potencia de freno (hp)	119.66	101.54
Electricidad producida (kW)	89.23	75.72
Flujo volumétrico (m ³ /h)	69.60	60.67
Eficiencia	0.6657	0.6513

Tabla 6.24. Características del tanque flash unido a la corriente lateral.

	Proceso con RD	Proceso con columna Petlyuk
Temperatura (K)	433.15	433.15
Fracción de vapor	0.9333	0.9332
Carga térmica (kJ/h)	1966494.23	1713843.96
Flujo total de vapor (kmol/h)	148.17	148.15
Flujo de vapor por componente (kmol/h)		
Agua	7.0215	4.7576
Glicerol	0.0671	0.0659
Ácido oléico	1.1709	0.0013
Metanol	141.0647	143.0893
Metil oleato	9.4332	0.2388

Tabla 6.25. Características del tanque flash unido a la corriente de fondos.

	Proceso con RD	Proceso con columna Petlyuk	Proceso con sistema RTCDS
Temperatura (K)	433.15	433.15	433.15
Fracción de vapor	0.4943	0.4945	0.4555
Carga térmica (kJ/h)	-11895263	-11842120	-13641369
Pureza del biodiesel (% masa)	99.6%	99.6%	99.6%
Flujo total de líquido (kmol/h)	129.36	129.31	139.33
Flujo de líquido por componente (kmol/h)			
Agua	9.8942×10^{-5}	3.6986×10^{-4}	1.3457×10^{-3}
Glicerol	0.2054	0.2051	0.2501
Ácido oléico	4.6913×10^{-5}	6.8916×10^{-4}	9.2916×10^{-3}
Metanol	2.4263	2.4209	2.5959
Metil oleato	126.7286	126.6821	136.3281

Puede observarse que los datos en las Tablas 6.21 y 6.23 son muy similares, debido a que en ambos procesos se obtienen flujos comparables en la corriente lateral y en los fondos. En las Tablas 6.24-25 se presentan las características de los tanques de vaporización que se encuentran unidos a las columnas reactivas para los procesos intensificados estudiados. En la Tabla 6.26 se presentan las características del tanque de vaporización en el cual se separa agua del glicerol, el cual es común en todos los procesos analizados. Finalmente, en la Tabla 6.27 se presenta una comparación del consumo total de energía para la etapa de esterificación en los diversos procesos estudiados.

Tabla 6.26. Características del tanque flash unido al decantador.

Temperatura (K)	383.15
Fracción de vapor	0.9799
Carga térmica (kJ/h)	69772691.4
Pureza del glicerol (% mol)	96.7%
Flujo total de líquido (kmol/h)	45.3317
Flujo de líquido por componente (kmol/h)	
Agua	1.3853
Glicerol	43.8346
Ácido oléico	0.1119

Tabla 6.27. Requerimientos energéticos para la etapa de esterificación.

Proceso	Q_T (kJ/h)	Ahorro de energía
Convencional	30709555.1	0%
RD	25124307.4	18.19%
Petlyuk	21551773.5	29.82%
RTCDS	14104223.9	54.07%

Al comparar el ahorro de energía aquí obtenido con el correspondiente al caso de la reacción en equilibrio, se observa que el ahorro reportado en la Tabla 6.27 es menor en los

casos del proceso con la columna reactiva y el proceso con la columna Petlyuk reactiva. Esto se debe a que el diseño de la columna de destilación en el proceso convencional se efectuó de manera que se redujese el consumo de energía para dicho proceso. Sin embargo, el ahorro sigue existiendo, tal como se puede constatar en los resultados presentados.

6.1.3. Cálculo de los índices de desempeño

Una vez analizadas las diversas alternativas de intensificación para el proceso de producción de biodiesel por el método Saka-Dadan, se llevó a cabo el cálculo de los índices de desempeño como se describió en el Capítulo 5. En la Tabla 6.28 es posible ver los valores de eficiencia termodinámica obtenidos para los sistemas de destilación reactiva estudiados. De acuerdo con estos resultados, los sistemas térmicamente acoplados requieren mayor trabajo mínimo para efectuar la separación. Sin embargo las pérdidas en los sistemas acoplados son menores que las correspondientes a la columna de destilación reactiva, y como consecuencia su eficiencia termodinámica es mayor. En la Tabla 6.29 se presentan los valores de emisiones de dióxido de carbono obtenidos. Estos resultados se presentan para el proceso completo, con el fin de observar el impacto de la intensificación sobre las emisiones globales, y para la etapa de esterificación, donde puede observarse la importante reducción en emisiones de los sistemas intensificados con respecto al proceso convencional.

Tabla 6.28. Eficiencia termodinámica.

Proceso	W_{\min} (kJ/h)	LW (kJ/h)	η
RD	6588423.46	9829470.25	40.13%
Petlyuk	6818487.28	8019008.01	45.95%
RTCDS	6881829.41	6115691.51	52.95%

En la Tabla 6.29 se presentan resultados para los dos combustibles bajo consideración, aceite combustible y gas natural. En general al emplear gas natural se tienen menores emisiones de dióxido de carbono, aunque el precio del gas natural es mayor al del aceite combustible.

Tabla 6.29. Emisiones de dióxido de carbono.

Proceso	Proceso completo			Esterificación		
	Q _{Fuel} (kJ/h)	CO ₂ (kg/h)		Q _{Fuel} (kJ/h)	CO ₂ (kg/h)	
		Aceite combustible	Gas natural		Aceite combustible	Gas natural
Convencional	332861455.0	26569.2	17850.5	77211796.5	6163.1	4140.7
RD	323314585.1	25807.2	17338.5	67664926.6	5401.1	3628.7
Petlyuk	316718134.7	25280.7	16984.8	61068476.3	4874.5	3274.9
RTCDS	307114878.1	24514.1	16469.8	51465219.7	4107.9	2759.9

En la Tabla 6.30 se presentan los calculados valores de la eficiencia térmica. Dado que en todos los casos la eficiencia térmica es mayor que uno, el biocombustible obtenido es capaz de entregar una cantidad de energía mayor a la cantidad requerida para producirlo, teniendo entonces un balance energético positivo. Por supuesto, este balance solo toma en cuenta el proceso de producción a partir del aceite vegetal.

Tabla 6.30. Eficiencia térmica.

Proceso	Q _{prod} (kJ/h)	Q _{req} (kJ/h)	H
Convencional	162062734.6	128854654.3	1.26
RD	162111491.8	124248305.6	1.30
Petlyuk	162148860.5	120622628.7	1.34
RTCDS	161278860.9	114974328.1	1.40

En la Tabla 6.31 se muestran los resultados del análisis de costos. Se presentan los costos tanto para el proceso completo como para la sección de esterificación. Es en esta sección donde se observa una reducción importante en cuanto al costo de servicio y de equipos con respecto al proceso convencional, resaltando el beneficio de la intensificación.

Tabla 6.31. Costos de proceso (US\$/año).

Proceso	Proceso completo			Esterificación		
	Servicios	Equipo	Costo total	Servicios	Equipo	Costo total
Convencional	33165744	3163726	36329470	23077579	2135350	25212929
RD	30336016	1803605	32139621	13911349	720606	14631955
Petlyuk	29246936	1668856	30915792	12822269	585857	13408126
RTCDs	28283587	1597871	29881458	11855537	514872	12370409

6.2. Valoración del método de diseño

Como se ha explicado en la sección 5.2, se ha desarrollado un método de diseño para sistemas de destilación reactiva basado en el método de Underwood-Fenske-Gilliland. En esta sección se analizarán los resultados de las pruebas efectuadas al método con el fin de determinar el potencial del método para el diseño de columnas reactivas.

Mezcla 1. Para la mezcla reactiva ácido acético/metanol/metil acetato/agua se llevó a cabo el cálculo del equilibrio líquido-vapor en el domo y fondo de la columna, así como en la alimentación a la misma. Una vez calculada la temperatura de domo y fondos, se llevó a cabo el cálculo de conversiones de equilibrio para las secciones de rectificación y agotamiento. La temperatura empleada para la sección de rectificación resultó de un promedio entre la temperatura del domo y la de alimentación. De manera similar, la temperatura de la sección de agotamiento se tomó como el promedio entre la temperatura de la alimentación y la de fondos. Asimismo, en los balances de materia se empleó el valor medio de la fracción conversión para la sección de rectificación y la de agotamiento. Los resultados principales de estos cálculos se muestran en la Tabla 6.32. Efectuando los balances de materia y aplicando la ecuación de Underwood, se obtuvo un valor de $R_{\min} = 0.1366$. Por otra parte, al emplear la ecuación de Fenske se obtuvo $N_{\min} = 1.7375$. En la Tabla 6.33 se presentan los resultados obtenidos al aplicar la ecuación de Gilliland para varias relaciones de reflujo.

Tabla 6.32. Resultados del cálculo de equilibrio de fases y equilibrio químico para la mezcla 1.

Sección	T (K)	K_r	f_{conv}
Rectificación	339.25	23.32	0.8285
Agotamiento	344.00	22.59	0.8262

Tabla 6.33. Resultados de la ecuación de Gilliland para la mezcla 1.

R	N	N_{entero}
$1.1R_{min}$	8.1293	9
$1.2R_{min}$	6.8652	7
$1.3R_{min}$	6.3875	7
$1.4R_{min}$	6.0846	7
$1.5R_{min}$	5.8489	6
$1.6R_{min}$	5.6486	6
$1.7R_{min}$	5.4717	6
$1.8R_{min}$	5.3123	6
$1.9R_{min}$	5.1671	6
$2.0R_{min}$	5.0340	6

Se observa en la Tabla 6.33 que, para una relación de reflujo relativamente cercana a la relación de reflujo mínima, se requieren 9 etapas para llevar a cabo la separación. Así pues, se llevó cabo la simulación en Aspen One, empleando como relación de reflujo el valor obtenido como mínimo de la ecuación de Underwood. En la Tabla 6.34 se muestran los flujos por componente y las composiciones en el domo y fondo de la columna obtenidos en la simulación, comparándolos con los predichos por los balances de materia empleados en el método corto. El valor de la fracción conversión de equilibrio resulta ligeramente mayor en la simulación, siendo la calculada por medio del método corto de 0.827, mientras que la correspondiente a las simulaciones supera un valor de 0.844. En la Tabla 6.34 se puede observar la semejanza entre los resultados obtenidos por el método corto y por medio de

simulaciones. Es posible que las discrepancias entre las composiciones, principalmente entre las de los componentes no clave, se deban a la distribución de dichos componentes en los productos de domo y fondos. Ello porque en el desarrollo del método corto se ha considerado que los componentes no clave no se distribuyen.

Tabla 6.34. Comparación de los resultados obtenidos por método corto y por simulación.

i	Predicho				Simulado			
	D _i	B _i	x _{Di}	x _{Bi}	D _i	B _i	x _{Di}	x _{Bi}
AAC	0	48.4394	0	0.1138	3.5332	40.1718	0.0261	0.0946
MEOH	19.3397	29.0096	0.1431	0.0683	13.7500	29.9550	0.1017	0.0705
MEAC	115.8253	115.8253	0.8569	0.2726	106.3848	129.8622	0.7872	0.3057
H ₂ O	0	231.6506	0	0.5453	11.4688	224.7782	0.0849	0.5292

Mezcla 2. En el caso de la mezcla reactiva isobuteno/metanol/metil tertbutil éter, se procedió de manera similar a lo realizado para la mezcla 1, calculando el equilibrio líquido-vapor en el domo, fondo y en la alimentación a la columna; sin embargo, dado que el valor de K_r se toma constante, solo existe un valor para la fracción conversión de equilibrio, sin importar la temperatura. Los resultados de estos cálculos se muestran en la Tabla 6.35.

Tabla 6.35. Resultados del cálculo de equilibrio de fases y equilibrio químico para la mezcla 2.

Sección	T (K)	K_r	f_{conv}
Domo	393.75	20	0.9689
Fondos	407.15	20	0.9689

Posteriormente se calculó la distribución de los componentes por medio de los balances de materia. Al aplicar la ecuación de Underwood, se obtuvo un valor negativo de R_{min} . Por supuesto, este no es un valor válido, sin embargo es útil para establecer que el componente clave ligero tiene una muy alta volatilidad, por lo cual se separa con facilidad. Para efectos de diseño, se fijó el valor de la relación mínima de reflujo como 0.1. Ahora bien, el número

mínimo de etapas calculado por medio de la ecuación de Fenske fue de 0.5887. En la Tabla 6.36 se muestran los resultados obtenidos al aplicar la ecuación de Gilliland para varias relaciones de reflujo. En la simulación en Aspen One se ha utilizado una relación de reflujo igual al valor de R_{\min} establecido, es decir, 0.1. En la Tabla 6.37 se muestran los flujos por componente y las composiciones en el domo y fondo de la columna obtenidos en la simulación, así como los flujos y composiciones calculados por medio de los balances de materia empleados en el método corto.

Tabla 6.36. Resultados de la ecuación de Gilliland para la mezcla 2.

R	N	N_{entero}
$1.1R_{\min}$	4.8590	5
$1.2R_{\min}$	3.8753	4
$1.3R_{\min}$	3.5373	4
$1.4R_{\min}$	3.3449	4
$1.5R_{\min}$	3.2064	4
$1.6R_{\min}$	3.0939	4
$1.7R_{\min}$	2.9967	3
$1.8R_{\min}$	2.9096	3
$1.9R_{\min}$	2.8302	3
$2.0R_{\min}$	2.7569	3

Tabla 6.37. Comparación de los resultados obtenidos por método corto y por simulación.

i	Predicho				Simulado			
	D_i	B_i	x_{Di}	x_{Bi}	D_i	B_i	x_{Di}	x_{Bi}
IB	2.5272	0.0000	0.0994	0.0000	2.4926	1.7653	0.1098	0.0559
M	1.3543	0.9029	0.0596	0.0306	1.1518	3.1061	0.0507	0.0984
MTBE	19.0971	28.6457	0.8409	0.9694	19.0641	26.6779	0.8395	0.8456

La fracción conversión de equilibrio obtenida en las simulaciones, 0.915, resulta similar a la obtenida en el método corto. Las composiciones, particularmente en el domo de la columna, no varían considerablemente entre las calculadas por medio de los balances de materia y las obtenidas en la simulación. Una vez más, esta discrepancia se puede atribuir en parte a la suposición de que los componentes no clave no se distribuyen. Por otra parte, es necesario considerar que se trata de un método corto y que, por otra parte, no se han tomado en cuenta los balances de energía y en consecuencia no se hizo ningún ajuste en la carga térmica de la columna; ello cual podría explicar la diferencia de las composiciones en el fondo de la columna. Las pruebas anteriores, sin embargo, muestran la viabilidad del uso de ecuaciones del tipo Underwood-Gilliland-Fenske para el diseño básico de sistemas de destilación reactiva, por lo cual se aplicarán en el diseño de esquemas de mayor complejidad.

6.3. Diseño y optimización de los sistemas reactivos térmicamente acoplados

En esta sección se presentan los resultados obtenidos en cuanto al diseño y optimización de los sistemas reactivos térmicamente acoplados bajo análisis. Las composiciones de las alimentaciones a las columnas se presentan en la Tabla 6.38. Estas composiciones son comunes a los dos sistemas. La alimentación F_1 corresponde al flujo de ácido oléico, el cual tiene un valor de 267.58 kmol/h, mientras que la alimentación F_2 corresponde al metanol, que es de 412.69 kmol/h. Dado que el metil oleato es un producto, éste no se encuentra presente en ninguna de las alimentaciones. Los valores de la recuperación fueron calculados por medio de las ecuaciones (5.41) y (5.42) en base a los flujos de domo, fondos y corriente lateral obtenidos en las simulaciones preliminares. Los valores obtenidos, los cuales fueron empleados en la optimización en GAMS, se presentan en la Tabla 6.39 para la columna Petlyuk reactiva y en la Tabla 6.40 para el sistema RTCDS. El número de sección corresponde a los mostrados en la Figura 5.38. El valor de la recuperación para el metanol es, por supuesto, a partir del flujo F_2 . El resto de las recuperaciones se han calculado para el flujo F_1 . Cabe mencionar que, en el caso de la columna Petlyuk reactiva,

los fondos de la sección 2 y el domo de la sección 3 corresponden ambos a la corriente lateral. Debido a esto, los valores de recuperación para dichas zonas son iguales.

Tabla 6.38. Composiciones de los flujos de alimentación a las columnas reactivas.

Componente	F1	F2
MEOH	0.0000	1.0000
H ₂ O	0.4825	0.0000
GLI	0.0035	0.0000
MEOL	0.0000	0.0000
OLAC	0.5139	0.0000

Tabla 6.39. Recuperaciones empleadas para la columna Petlyuk reactiva.

Componente	Domo sección 2	Fondos sección 2	Domo sección 3	Fondos sección 3
MEOH	0.0156	0.5180	0.5180	0.4619
H ₂ O	0.9860	0.0179	0.0179	0.0011
GLI	0.0000	0.0179	0.0179	0.9356
MEOL	0.0000	0.0772	0.0772	0.9321
OLAC	0.0000	0.1045	0.1045	0.0005

Tabla 6.40. Recuperaciones empleadas para el sistema RTCDS.

Componente	Domo sección 1	Domo sección 2	Fondos sección 3
MEOH	0.5623	0.0090	0.4237
H ₂ O	0.0680	0.9330	0.0036
GLI	0.0000	0.0000	0.9994
MEOL	0.0074	0.0000	0.9999
OLAC	0.0000	0.0000	0.0676

A continuación se harán algunos comentarios sobre el comportamiento de la ecuación de Underwood para los sistemas reactivos. Se tomará como base el caso presentado en la Tabla 6.41, el cual corresponde a la sección 2 de la columna Petlyuk reactiva. $\bar{\alpha}_{i,r}$ es la volatilidad relativa media entre el domo y fondo de la sección 2, donde se ha tomado como componente de referencia r al metanol. z_{pfr} es la composición en la pseudoalimentación a la sección 2, que considera tanto el flujo F_1 como el flujo $FV1$ proveniente del prefraccionador. La fracción líquida de dicha pseudoalimentación es 0.93. En la Figura 6.20 se muestra la variación del lado derecho de la ecuación de Underwood (ecuación 5.17) con el valor de la raíz θ_1 . La línea horizontal corresponde a $(1-q)$, el lado izquierdo de dicha ecuación. La línea vertical indica el límite inferior para la raíz θ_1 , es decir, la volatilidad relativa del componente más pesado (glicerol).

Tabla 6.41. Caso base para el análisis de la ecuación de Underwood.

Componente	$\bar{\alpha}_{i,r}$	z_{pfr}
MEOH	1.0000	0.0380
H ₂ O	7.6360	0.4800
GLI	6.31×10^{-4}	0.0030
MEOL	0.4110	1.00×10^{-5}
OLAC	0.0550	0.4780

En la Figura 6.20 sólo se presenta una región de los valores posibles para θ_1 . Esto es con el fin de que se observe con claridad el punto donde la gráfica cruza con la línea horizontal, que es donde se tiene la raíz buscada. Para valores mayores de θ_1 se tiene un incremento en el valor del lado derecho de la ecuación de Underwood hasta que, al acercarse al valor de la volatilidad relativa del ácido oléico, se presenta una discontinuidad para posteriormente hacerse negativo. El incluir el rango completo de valores de θ_1 dificultaría encontrar el punto de cruce. Es posible ver que el valor correcto de la raíz de Underwood se encuentra considerablemente cerca del valor límite inferior. Esto lo convierte en una raíz que puede ocasionar dificultades en la convergencia del resolvidor, e incluso imposibilitarla. Ahora, en las Figuras 6.21-6.23 se presenta el comportamiento del resto de las raíces de Underwood.

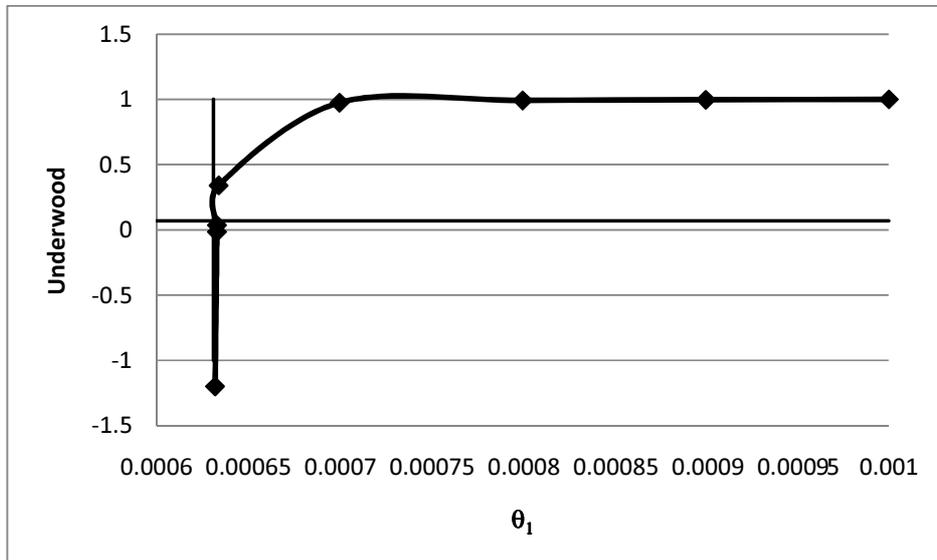


Figura 6.20. Variación de la ecuación de Underwood con el valor de la raíz θ_1 .

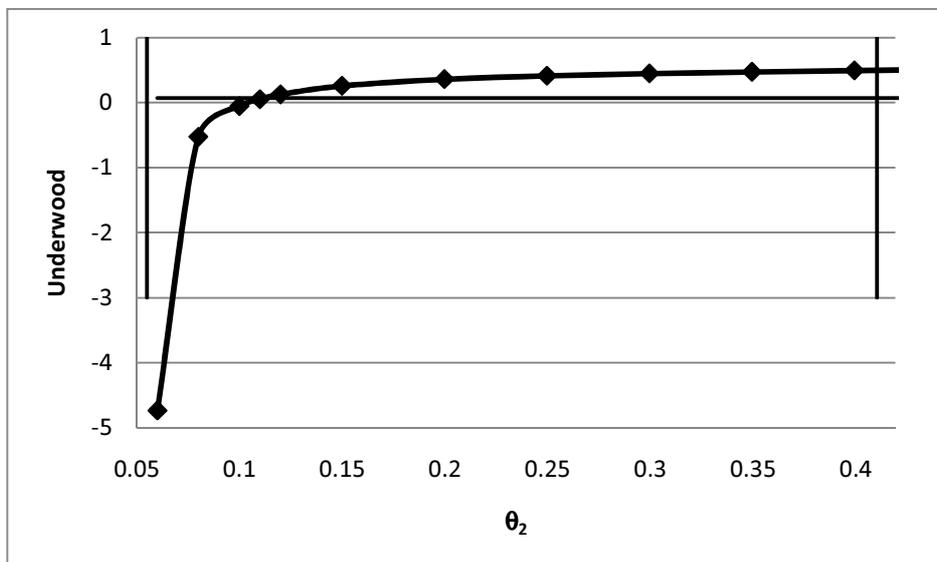


Figura 6.21. Variación de la ecuación de Underwood con el valor de la raíz θ_2 .

Puede observarse que la raíz θ_2 no presenta este tipo de problemas. Asimismo, en la Figura 6.21 se presenta el rango completo de valores de θ_2 , y se observa un comportamiento

apropiado para la ecuación de Underwood. En cambio, la raíz θ_3 nuevamente tiene un comportamiento no deseado, como puede constatarse en la Figura 6.21, mientras que θ_4 , aún cuando se encuentra relativamente cerca del límite inferior, no presenta dificultades.

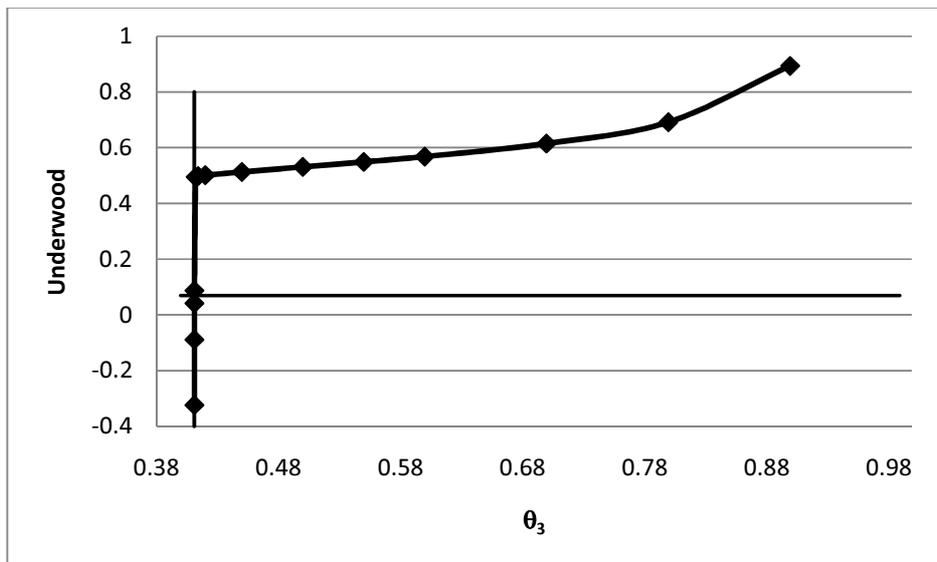


Figura 6.22. Variación de la ecuación de Underwood con el valor de la raíz θ_3 .

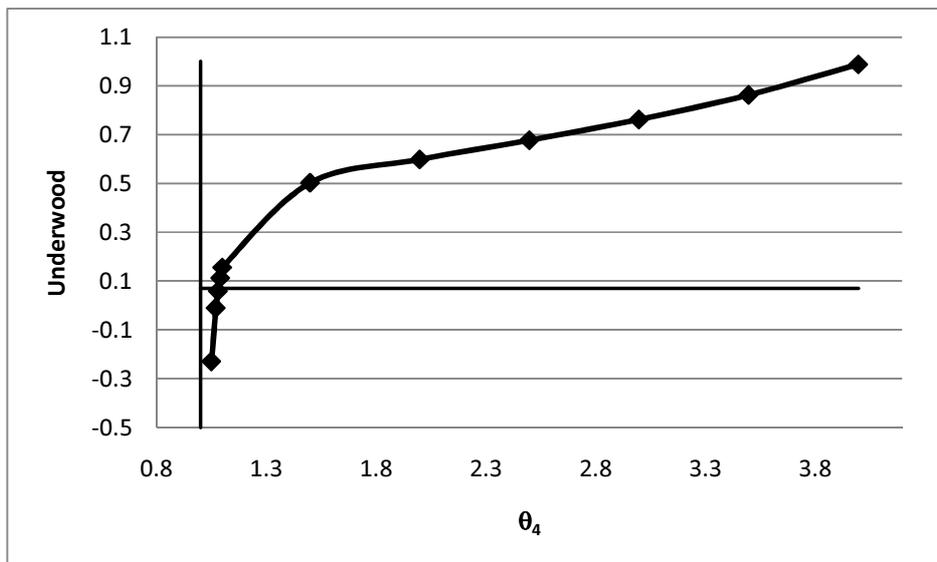


Figura 6.23. Variación de la ecuación de Underwood con el valor de la raíz θ_4 .

Si se analizan las raíces mostradas junto con la Tabla 6.41, se observa que estas tienden a ser cercanas al valor inferior de volatilidad para cada intervalo. Cuando la volatilidad del componente de menor volatilidad en el intervalo es muy baja, se presentan los casos de raíces que generan problemas de convergencia. Por ejemplo, en el caso de θ_1 , el componente de menor volatilidad en ese intervalo es el glicerol, el cual presenta una baja composición en la pseudoalimentación (0.0030). En el segundo intervalo, donde se encuentra θ_2 , el componente de menor volatilidad es el ácido oléico, cuya composición en la pseudoalimentación es 0.4780.

En la Tabla 6.42 se presentan los diseños obtenidos por los dos métodos de solución para la columna Petlyuk reactiva, donde R_{col} es la relación de reflujo real en la columna principal. El número de etapas para cada sección sigue la nomenclatura presentada en la Figura 5.40. Se recuerda que el número de etapas del prefraccionador se calculan a partir del número de etapas N_4 y N_5 , por lo cual el número calculado y el entero para N_1 es el mismo.

Tabla 6.42. Resultados obtenidos por los métodos de solución para la columna Petlyuk reactiva.

	Método 1		Método 2	
V_{min} (kmol/h)	536.216		522.308	
R_{min}	1.017		0.9647	
f_{acrd}	1.01		1.258	
R_{col}	1.027		1.214	
f_{part}	0.045		0.278	
FL1 (kmol/h)	14.982		6.214	
FV2 (kmol/h)	62.813		76.185	
Etapas por sección	Calculado	Entero	Calculado	Entero
N_1	5	5	4	4
N_3	2.674	3	2.7171	3
N_4	2.587	3	2.2319	3
N_5	1.353	2	0.1522	1
N_6	0.35	1	1.0769	2

En la Tabla 6.43 se presentan los diseños obtenidos por los dos métodos de solución para el sistema RTCDS, siendo R_{col} la relación de reflujo real en la columna principal y R_{sr} la relación de reflujo real en el rectificador lateral.

Tabla 6.43. Resultados obtenidos por los métodos de solución para el sistema RTCDS.

	Método 1		Método 2	
$V_{min,col}$ (kmol/h)	601.69		250.38	
$R_{min,col}$	1.407		0.0017	
$facrdc$	1.421		5.8686	
R_{col}	1.421		0.01	
$V_{min,rec}$ (kmol/h)	174.726		191.3896	
$R_{min,sr}$	0.001		0.0965	
$facrdcsr$	1.01		112.39	
R_{sr}	0.001		10.843	
FV (kmol/h)	181.788		181.009	
Etapas por sección	Calculado	Entero	Calculado	Entero
N_r	6.592	7	6.098	7
N_s	2.096	3	1.669	2
N_{sr}	0.149	1	0.953	1

Es posible observar que, en el caso del método 1, R_{sr} es muy baja, debido a que la separación que se lleva a cabo en el rectificador lateral es muy pequeña. En el método 2, la relación de reflujo calculada resulta muy alta, y es considerablemente diferente a la calculada en el método 1 debido a que se calcula a partir del calor liberado en el condensador del rectificador lateral. Es importante observar que, para el método 1 se obtiene una relación de reflujo muy cercana a la mínima, y el número de etapas, que correspondería al número infinito de etapas, es 1. En el caso del método 2, se obtiene una relación de reflujo que podría considerarse infinita, y el número de etapas obtenido sigue siendo 1. Esto demuestra que el rectificador lateral no es del todo necesario para la separación especificada.

Una vez que se obtuvieron los diseños anteriores, se llevaron a cabo simulaciones en Aspen One para verificar su potencial para obtener las purezas y conversiones especificadas en el diseño. En las Tablas 6.44 y 6.45 se presentan los diseños simulados para la columna Petlyuk reactiva y el sistema TCRDS, respectivamente, así como los resultados obtenidos para dichos diseños.

Tabla 6.44. Diseños óptimos obtenidos por los métodos de solución para la columna Petlyuk reactiva.

	Método 1	Método 2
Número de etapas en el prefraccionador	5	4
Número de etapas en la columna principal	11	11
Etapas reactivas	8-10	8-10
Etapas de interconexión	4, 9	4, 8
Q_{reb} (kJ/h)	53083486.4	46344109.2
Pureza del biodiesel (% masa)	90.00%	90.00%
Pureza del agua (% mol)	99.00%	99.00%
Pureza del metanol (% mol)	91.33%	91.33%
Conversión	99.97%	99.97%

Tabla 6.45. Diseños óptimos obtenidos por los métodos de solución para el sistema RTCDS.

	Método 1	Método 2
Número de etapas en la columna principal	12	11
Etapas reactivas	9-11	9-10
Etapas de interconexión	8	8
Q_{reb} (kJ/h)	42626674.5	75930163.3
Pureza del biodiesel (% masa)	91.29%	91.29%
Pureza del agua (% mol)	99.00%	99.00%
Pureza del metanol (% mol)	89.99%	90.49%
Conversión	99.86%	99.88%

En el caso del sistema TCRDS, dado que en el método de diseño se ha obtenido una columna lateral de una sola etapa, las simulaciones se han realizado para un sistema alternativo con interconexión hacia un tanque de vaporización, tal como se muestra en la Figura 6.24.

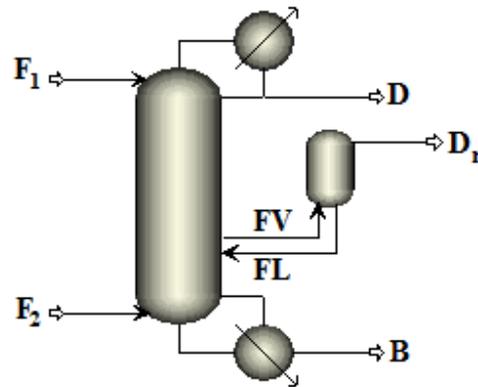


Figura 6.24. Esquema alternativo al RTCDS.

Es notorio que en todos los casos presentados la carga térmica en la columna principal es considerablemente alta, particularmente en el caso de la RTCDS obtenida por medio del método 2. Con el fin de determinar si es posible mejorar los resultados, se ha llevado a cabo un análisis paramétrico de los diseños mostrados en las Tablas 6.44 y 6.45. En la Figura 6.25 se presenta el efecto de modificar la posición de la corriente lateral en la columna Petlyuk reactiva. Se puede concluir que, al ubicar la corriente lateral dentro de la zona reactiva, el consumo de energía se ve considerablemente reducido, lo cual implica que dicha corriente no debe retirarse en el plato que delimita la zona reactiva y la zona no-reactiva, como inicialmente se planteó en el diseño, sino que debe extraerse de la zona reactiva. Es posible que esto se deba a que el metanol se extrae antes de que abandone la zona reactiva, con lo cual se evita un remezclado. También se ha llevado a cabo un análisis del efecto del número de etapas reactivas y no reactivas sobre el consumo de energía. Los resultados se presentan en la Figura 6.26. En dicha Figura se muestra que el incremento de una etapa reactiva puede reducir considerablemente el consumo de energía en la columna, lo cual implica que el número de etapas reactivas predicho no es suficiente para obtener una separación eficiente. No se logró convergencia para las especificaciones de diseño

establecidas al intentar agregar otra etapa reactiva. En el caso de las etapas no reactivas, el incremento en su número no implica una reducción importante.

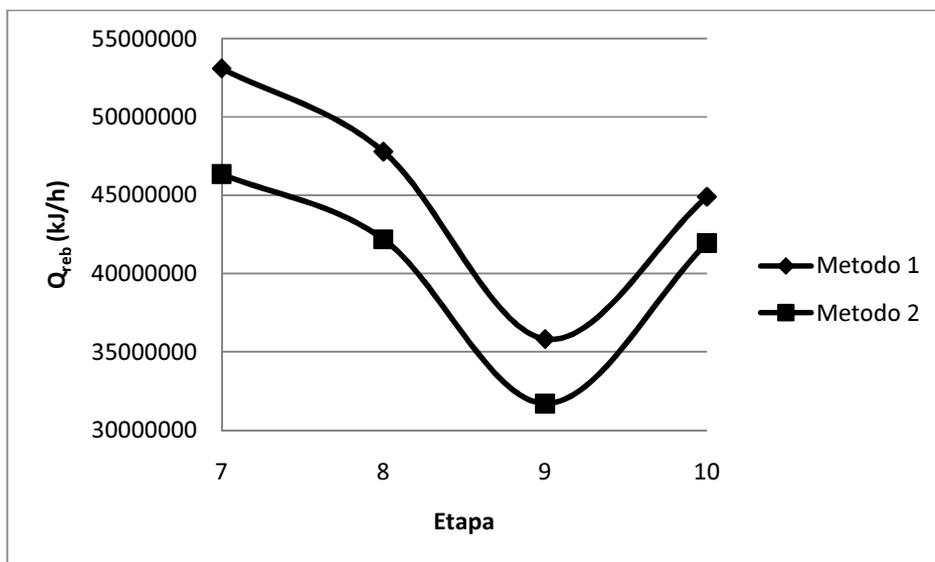


Figura 6.25. Efecto de la posición de la corriente lateral sobre la carga térmica, columna Petlyuk reactiva.

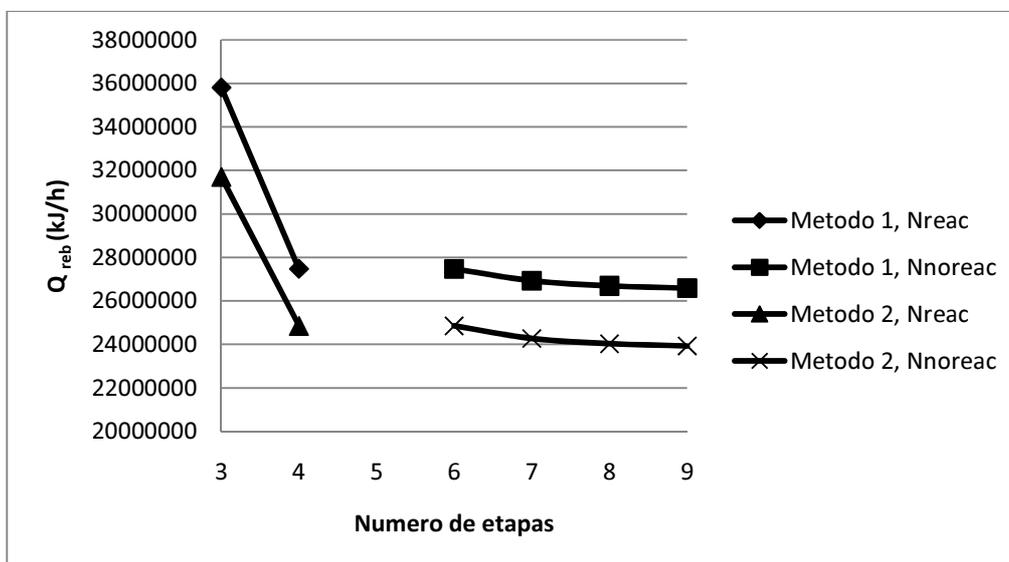


Figura 6.26. Efecto del número de etapas reactivas y no reactivas sobre la carga térmica, columna Petlyuk reactiva.

El siguiente paso consiste en el análisis de la variación de la carga térmica con los valores de los flujos de interconexión. En las Figuras 6.27 y 6.28 se muestran los resultados de dicho análisis para los diseños obtenidos por el método 1 y por el método 2, respectivamente. En el caso del diseño obtenido por el método 1, al variar los flujos de interconexión se presenta una reducción en el consumo de energía. Sin embargo, esta reducción es muy pequeña en comparación con la obtenida al modificar los otros parámetros de diseño. Más aún, la diferencia entre el valor inicial y el valor mínimo observado en la Figura 6.27 no es mayor que 1%.

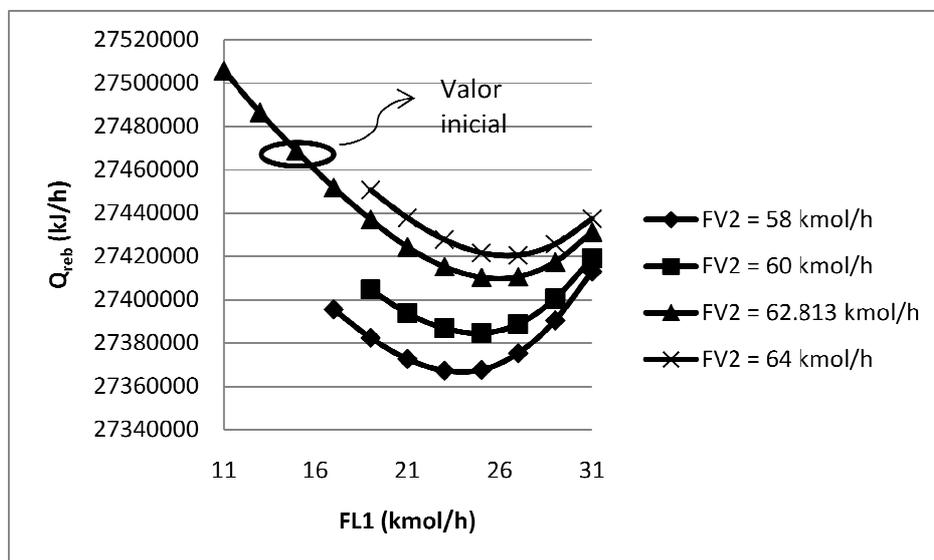


Figura 6.27. Efecto de los flujos de interconexión sobre la carga térmica, diseño por método 1.

En el caso del diseño obtenido por el método 2, analizando la Figura 6.28 resulta claro que la reducción en el consumo de energía al modificar los flujos de interconexión es muy pequeña, aún más que en el caso del diseño obtenido por el método 1. Es posible aumentar el valor de FL1 hasta un número alto, con lo cual la carga térmica disminuirá de manera monótona, sin embargo esta reducción es prácticamente insignificante. Este hecho se ha explicado en la sección 6.1.2 en términos de la distribución de los flujos de alimentación. En la Figura 6.29 se presenta el efecto de los cambios en la posición del flujo de interconexión para el sistema RTCDS. De manera similar a lo ocurrido con la columna

Petlyuk reactiva, la carga térmica se ve dramáticamente reducida al retirar el flujo de interconexión en la sección reactiva y no en el límite entre las regiones reactiva y no reactiva. Como ya se mencionó, es posible que esto se deba a que se está evitando que el metanol se mezcle con los otros componentes de la mezcla, en particular el agua.

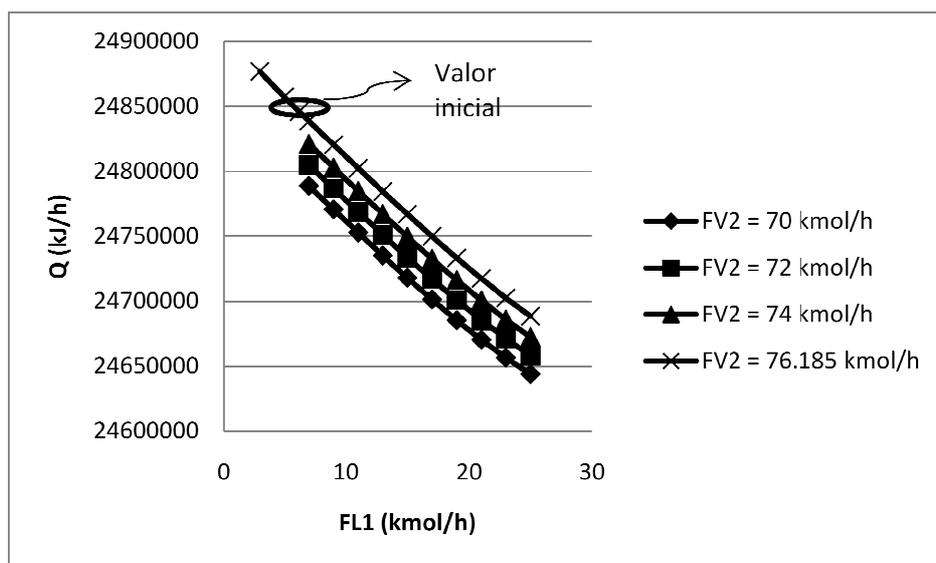


Figura 6.28. Efecto de los flujos de interconexión sobre la carga térmica, diseño por método 2.

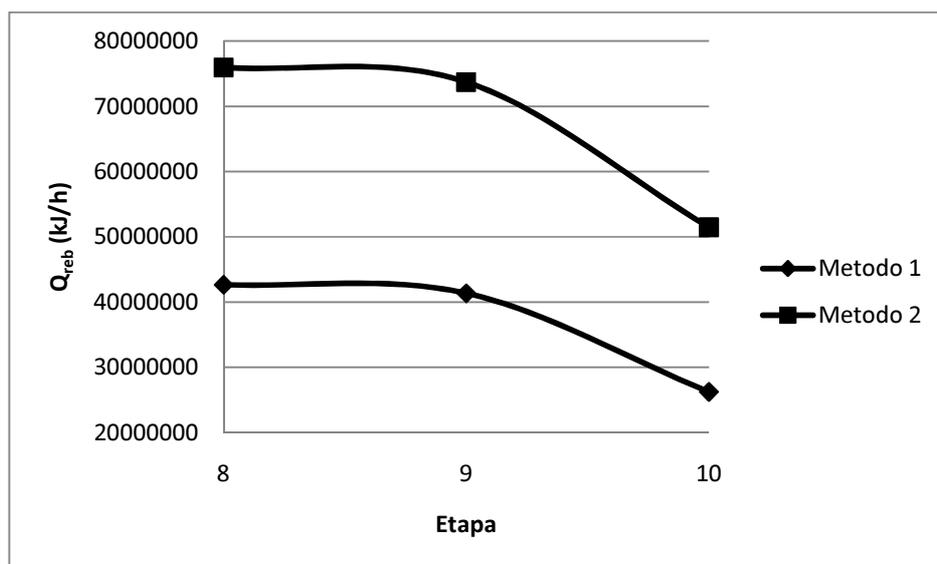


Figura 6.29. Efecto de la posición del flujo de interconexión sobre la carga térmica, RTCDS.

El efecto del número de etapas reactivas y no reactivas sobre el consumo de energía se muestra en la Figura 6.30. En el caso del diseño obtenido por el método 1, sólo se logró convergencia para el número de etapas reactivas calculado (3). En el caso del diseño determinado por medio del método 2, el incrementar una etapa reactiva reduce el consumo de energía de forma importante, resultando muy similar al correspondiente al diseño del método 1. Esto indica que el número de etapas reactivas determinado por el método 2 no resultó del todo adecuado para este sistema. En el caso de las etapas no reactivas, el incremento en su número no impacta de manera considerable el consumo de energía de la columna.

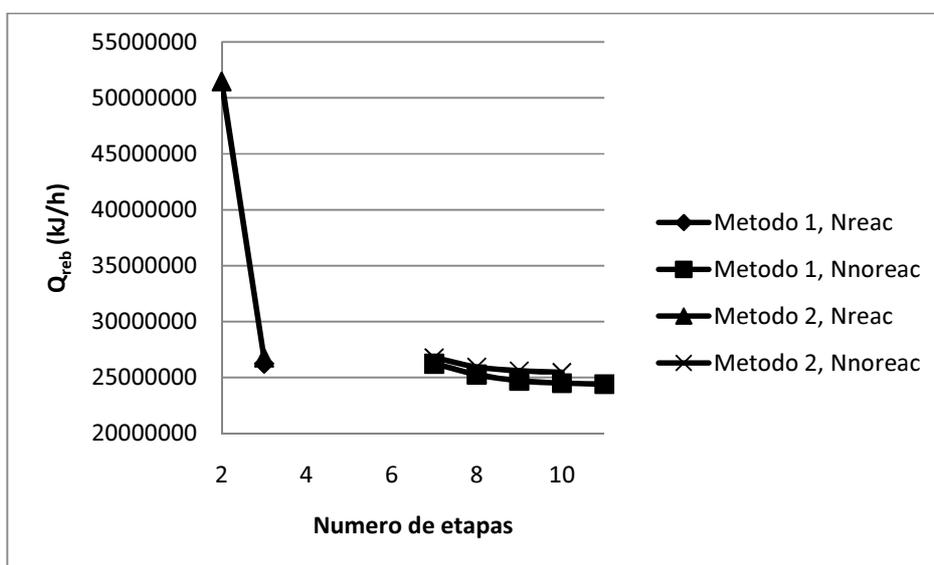


Figura 6.30. Efecto del número de etapas reactivas y no reactivas sobre la carga térmica, RTCDS.

Los diseños finales se presentan en la Tabla 6.46 para la columna Petlyuk reactiva y en la Tabla 6.47 para el sistema RTCDS. Estos diseños han sido modificados con respecto a los originales obtenidos por los métodos de solución, principalmente en cuanto a la ubicación de la corriente lateral (columna Petlyuk reactiva), la ubicación del flujo de interconexión (RTCDS) y el número de etapas reactivas. Los valores de los flujos de interconexión de la columna Petlyuk reactiva se han conservado, con el fin de mantener el diseño lo más cercano posible al obtenido por los métodos de solución. En las Tablas 6.46 y 6.47 también

se presentan los resultados para una columna de destilación reactiva con una corriente lateral, con un diseño basado en las columnas reactivas con acoplamiento térmico. Este resultado se presenta con fines comparativos. En la Tabla 6.46, RDWC1 corresponde a la columna Petlyuk reactiva (o de pared divisoria) obtenida a partir del método 1, mientras que RDWC2 es aquella obtenida por el método 2. RDC1 es la columna de destilación reactiva diseñada a partir de la columna Petlyuk reactiva. De manera similar, en la Tabla 6.47 RTCDS1 es la secuencia térmicamente acoplada directa reactiva diseñada por medio el método 1, RTCDS2 es la correspondiente al método 2, y RDC2 es la columna de destilación reactiva diseñada a partir del sistema RTCDS.

Tabla 6.46. Diseños finales obtenidos para la columna Petlyuk reactiva.

	RDWC1		RDWC2		RDC1
	PRE	PRINC	PRE	PRINC	
N	5	12	4	12	12
R_{col}	0.6564	1.5640	0.1787	1.3032	1.5278
Q_{reb} (kJ/h)	0	27468663.3	0	24845934.9	27099117.7
Etapas de corriente lateral	-	10	-	10	10
Etapas reactivas	-	8-11	-	8-11	8-11
Conversión	-	99.95%	-	99.97%	99.97%
Etapas de interconexión	1,5	5,10	1,4	5,9	-
FV2 (kmol/h)	-	62.813	-	76.185	-
FL1 (kmol/h)	-	14.982	-	6.214	-

De acuerdo con los resultados presentados en la Tabla 6.46, los diseños para la columna Petlyuk reactiva son muy similares, difiriendo solamente en el número de etapas del prefraccionador y en la ubicación de uno de los flujos de interconexión (FV2), así como en los valores de FL1 y FV2. Sin embargo, como se ha explicado con anterioridad, este último no es un factor determinante. Se observa que la diferencia entre el consumo de energía correspondiente a RDWC1 y RDC1 no es grande, e incluso RDC1 tiene un consumo menor. No obstante, el diseño correspondiente a RDWC2 presenta el menor consumo entre estos tres sistemas (entre 8 y 9% de diferencia con respecto a RDC1 y RDWC1). Esto indica una

alta sensibilidad del sistema a pequeñas variaciones en el diseño. Asimismo, implica que un diseño inapropiado de la columna Petlyuk reactiva puede llevar a pensar que, en términos de energía, resulta mejor utilizar una columna de destilación reactiva convencional.

Tabla 6.47. Diseños finales obtenidos para el sistema RTCDS.

	RTCDS1	RTCDS2	RDC2
	PRINC	PRINC	
N	12	12	13
R_{col}	1.1898	1.2910	2.6220
Q_{reb} (kJ/h)	26227225.0	26762709.2	38934856.3
Etapas de corriente lateral	-	-	10
Etapas reactivas	9-11	9-11	10-12
Conversión	99.86%	99.88%	99.06%
Etapas de interconexión	10	10	-
FV (kmol/h)	181.788	181.009	-

En el caso del sistema RTCDS, ambos diseños son muy similares y presentan un consumo de energía muy similar; esta diferencia se debe a la pequeña variación entre el flujo de interconexión para ambos casos. La columna RDC2 presenta una carga térmica muy alta en comparación con RTCDS1 y RTCDS2. Sin embargo es necesario considerar que en los sistemas de tipo RTCDS el flujo de interconexión se retira de la columna principal en fase vapor y en el caso de la columna de destilación reactiva la corriente lateral se retira en fase líquida, por lo cual el diseño de la columna RDC2 a partir del sistema RTCDS no es del todo apropiado. Una comparación del consumo energético de todos los sistemas analizados se presenta en la Tabla 6.48. En dicha Tabla se incluyen los diseños iniciales presentados en la sección 6.1.2, así como los diseños obtenidos por los métodos de solución propuestos. El consumo de energía mostrado corresponde solamente a la columna de destilación reactiva, sin incluir las etapas subsecuentes de purificación del biodiesel. La columna titulada *reducción en Q_{reb}* indica el porcentaje en que la carga térmica se ha visto reducida con respecto a la columna de destilación reactiva inicial. Es posible ver que en todos los

casos se tiene una disminución importante en cuanto a los requerimientos energéticos del sistema, la cual es más marcada en los diseños obtenidos por los métodos propuestos. A pesar de que en los diseños iniciales el sistema RTCDS parecía ofrecer el menor consumo de energía posible, al llevar a cabo el diseño apropiado de todas las secuencias da como resultado que la columna Petlyuk reactiva obtenida por medio del método 2 (RDWC2) presenta el menor consumo energético entre todos los sistemas considerados. Con fines ilustrativos, en las Figuras 6.31 y 6.32 se muestra el perfil de composiciones en fase líquida del sistema RDWC1 y RDWC2, respectivamente.

Tabla 6.48. Comparación de consumo energético para los sistemas analizados.

Diseño	Q_{reb} (kJ/h)	Reducción en Q_{reb}
RDC, inicial	35053076.2	0%
Columna Petlyuk reactiva, inicial	31680293.7	9.62%
RTCDS, inicial	27745638.2	20.85%
RDC1	27099117.7	22.69%
RDWC1	27468663.3	21.64%
RDWC2	24845934.9	31.84%
RDC2	38934856.3	11.07%
RTCDS1	26227225.0	25.18%
RTCDS2	26762709.2	23.65%

Las Figuras 6.31 y 6.32 muestran que la máxima composición en fase líquida para el metanol se presenta en la sección reactiva, específicamente en la etapa 10, en la cual se extrae la corriente lateral. Es debido a esto que es necesario retirar la corriente lateral en esta región, puesto que buscar alcanzar dicha composición en una zona fuera de la sección reactiva implica un alto consumo de energía, tal como se observó con los diseños obtenidos directamente por los métodos de solución 1 y 2.

Se alcanza una mayor composición del metil oleato en la zona reactiva del sistema RDWC2. Esto se explica en términos de los perfiles de composición en el prefraccionador, Figuras 6.33 y 6.34. En el caso del prefraccionador del sistema RDWC1, la distribución de los componentes se da principalmente entre el ácido oléico y el metanol. En el prefraccionador del sistema RDWC2, por otro lado, se observa que los componentes que se distribuyen son

el metanol, el ácido oléico y el metil oleato, debido a que el flujo de interconexión se encuentra ubicado en una etapa en la que existe mayor producción de metil oleato que en el caso del sistema RDWC1. Asimismo, la composición de metanol en el prefraccionador del sistema RDWC2 es menor que la correspondiente al RDWC1.

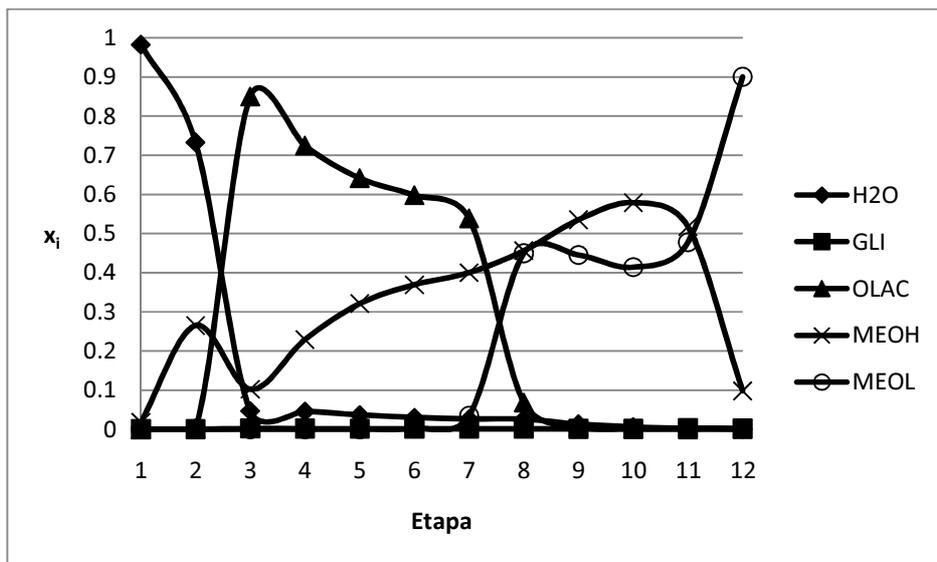


Figura 6.31. Perfil de composiciones en fase líquida en la columna principal de RDWC1 (% masa).

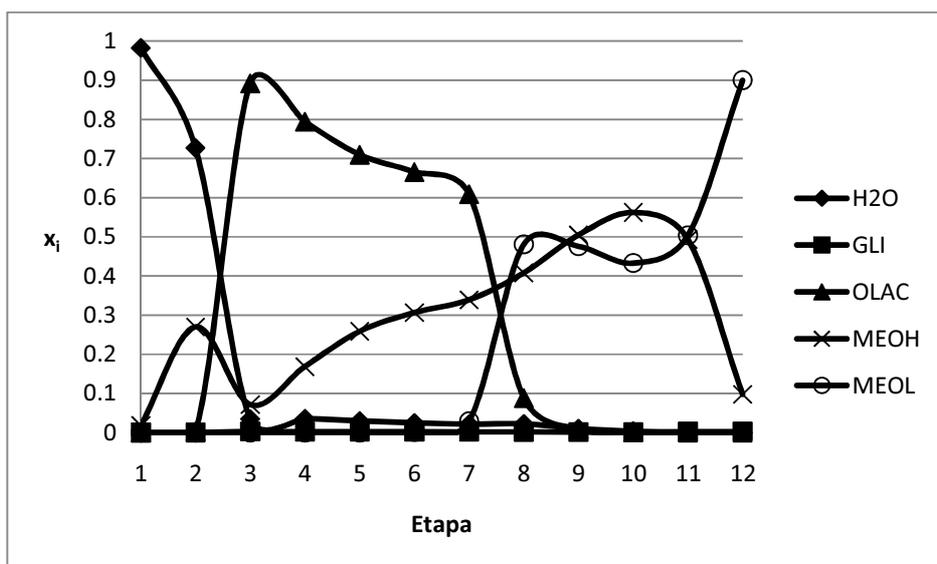


Figura 6.32. Perfil de composiciones en fase líquida para la columna principal de RDWC2 (% masa).

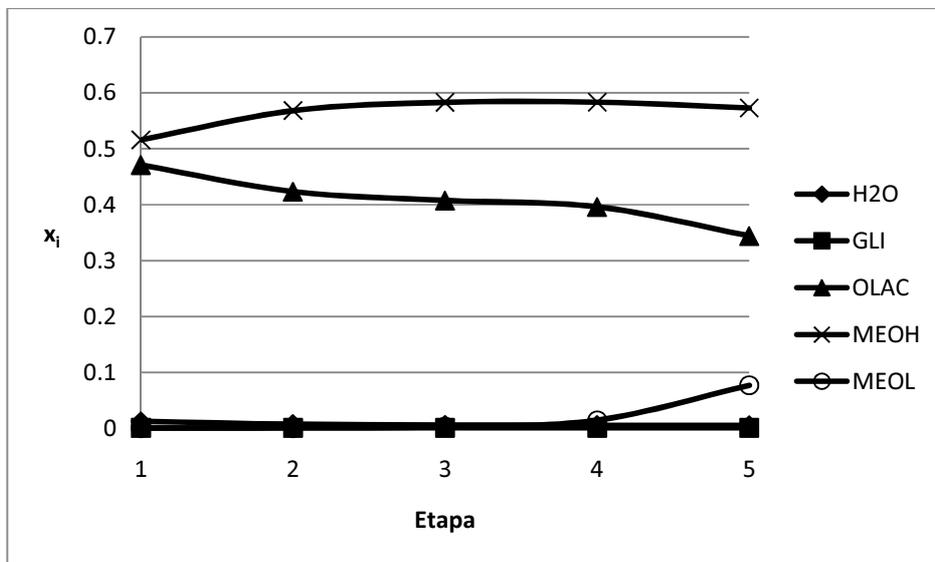


Figura 6.33. Perfil de composiciones en fase líquida para el prefraccionador de RDWC1 (% masa).

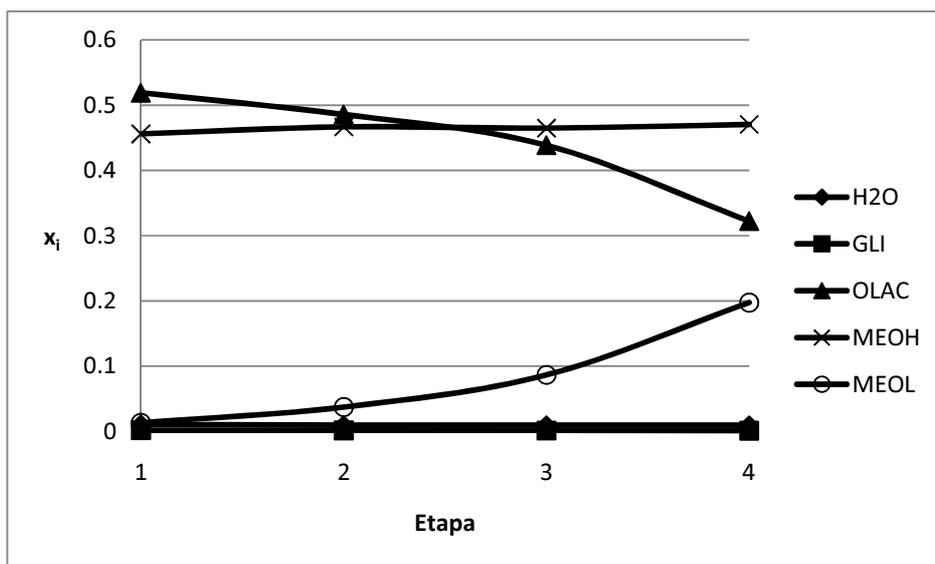


Figura 6.34. Perfil de composiciones en fase líquida para el prefraccionador de RDWC2 (% masa).

En la Figura 6.35 se presenta el perfil de composiciones para el sistema RTCDS. Debido a que RTCDS1 y RTCDS2 son, para efectos prácticos, el mismo diseño, se presentará solo una gráfica. Para este sistema, las composiciones se muestran en la fase vapor, dado que el flujo de interconexión se retira en dicha fase. Note que la mayor composición de metanol

en fase vapor se encuentra dentro de la zona reactiva de la columna. Debido a esto, el colocar el flujo de interconexión en etapas superiores ocasiona un alto consumo de energía. Por supuesto, la mayor composición se encuentra en el fondo de la columna debido a que la alimentación de metanol se encuentra en esa sección. Sin embargo, no es posible retirar en esa etapa el flujo de interconexión puesto que la reacción no se llevaría a cabo hasta la conversión deseada.

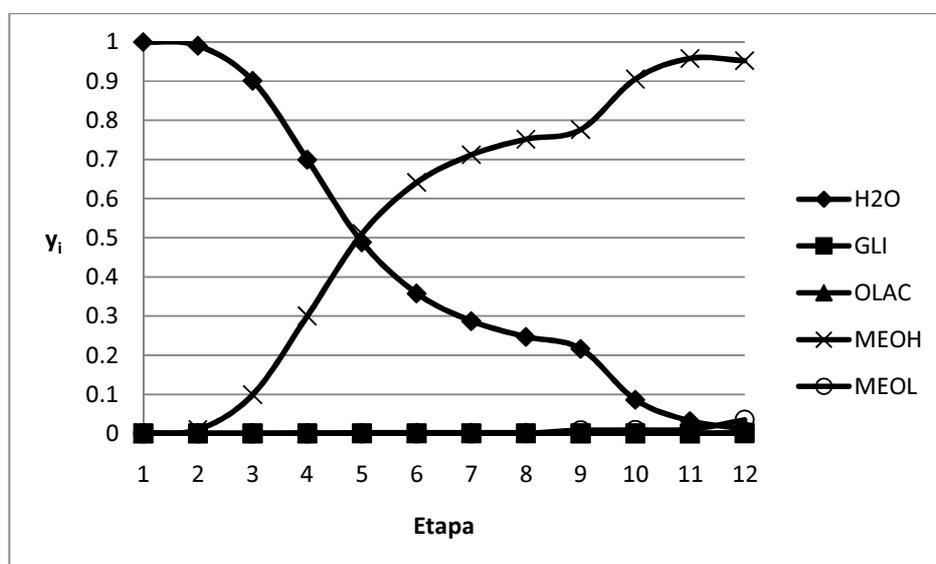


Figura 6.35. Perfil de composiciones en fase vapor para la columna principal de RTCDS (% mol).

En la Tabla 6.49 se muestra la eficiencia termodinámica calculada para los sistemas obtenidos después de aplicar los métodos de diseño y optimización. Se observa que todos los sistemas analizados, con excepción de RDC2, tienen una mayor eficiencia termodinámica que los diseños iniciales. Por otra parte, las secuencias RTCDS1 y RTCDS2 tienen una mayor eficiencia termodinámica que el resto de los sistemas, aún cuando RDWC2 tiene la menor carga térmica. Esto se debe a que en los esquemas del tipo RTCDS se extrae una corriente en fase vapor, la cual tiene una entropía menor, por lo cual el valor del trabajo perdido es menor al correspondiente a la corriente en fase líquida que se extrae de los sistemas de pared divisoria.

Tabla 6.49. Eficiencia termodinámica de los sistemas optimizados.

Sistema	W_{\min} (kJ/h)	LW (kJ/h)	η
RDC1	7038865.35	5652660.57	55.46%
RDWC1	7022144.84	5842585.99	54.58%
RDWC2	6810504.58	4400451.89	60.75%
RDC2	7004790.60	11247991.2	38.38%
RTCDS1	8280821.21	4058753.78	67.11%
RTCDS2	8287569.87	4123721.46	66.77%

Debido a las modificaciones realizadas en el sistema RTCDS, algunos cambios se presentaron en el diagrama de flujo del proceso con respecto a los diseños iniciales. En la Figura 6.36 se presenta el diagrama de flujo final.

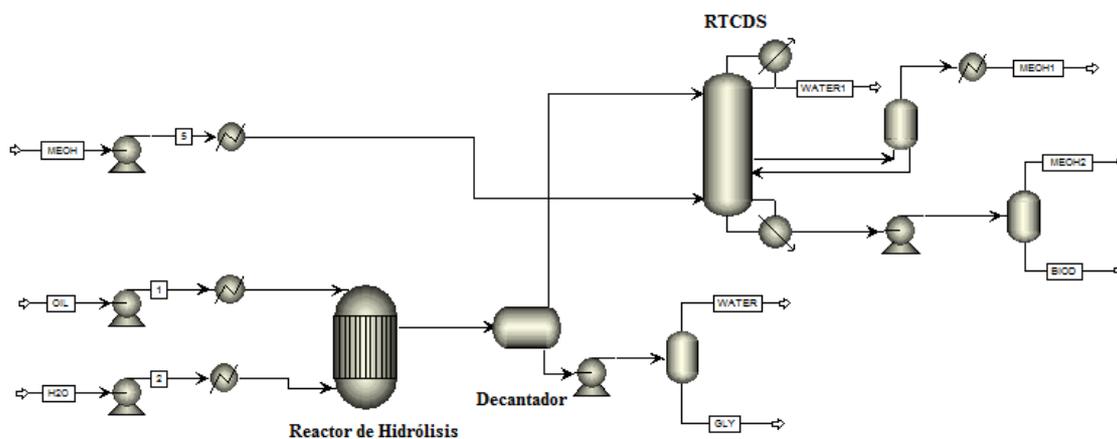


Figura 6.36. Diagrama de la simulación del proceso de producción de biodiesel por el método Saka-Dadan usando el esquema alternativo a RTCDS.

Como un complemento a los resultados presentados para los sistemas de destilación reactiva obtenidos, en las Tablas 6.50-51 se presentan las características de los tanques de vaporización que se encuentran unidos a las columnas con corriente lateral (columnas reactivas y de pared divisoria).

Tabla 6.50. Características del tanque flash unido a la corriente lateral, sistemas optimizados.

	RDC1	RDC2	RDWC1	RDWC2
Temperatura (K)	433.15	433.15	433.15	433.15
Fracción de vapor	0.9293	0.9396	0.9294	0.9239
Carga térmica (kJ/h)	1263343.77	2324285.5	1298911.21	1143293.06
Flujo total de vapor (kmol/h)	148.05	173.69	148.43	147.2514
Flujo de vapor por componente (kmol/h)				
Agua	2.3087	7.3972	2.4666	1.6033
Glicerol	0.0766	0.0685	0.0766	0.1016
Ácido oléico	0.0001	0.0116	0.0003	0.0002
Metanol	145.4278	165.9550	145.6402	147.2514
Metil oleato	0.2415	0.2542	0.2418	0.2433

Tabla 6.51. Características del tanque flash unido a la corriente de fondos, sistemas optimizados.

	RDC1	RDC2	RDWC1	RDWC2
Temperatura (K)	433.15	433.15	433.15	433.15
Fracción de vapor	0.4944	0.4529	0.4941	0.4919
Carga térmica (kJ/h)	-11773219	-12788680	-11774599	-11890903
Pureza del biodiesel (% masa)	99.7%	99.7%	99.7%	99.7%
Flujo total de líquido (kmol/h)	128.65	128.81	128.64	127.87
Flujo de líquido por componente (kmol/h)				
Agua	4.4022×10^{-4}	6.9248×10^{-4}	4.7256×10^{-4}	1.4039×10^{-4}
Glicerol	0.2027	0.2342	0.2030	0.3394
Ácido oléico	0.0145	0.1043	0.0301	0.0184
Metanol	2.4074	2.4139	2.4070	2.4896
Metil oleato	126.0225	126.0613	125.9982	125.0210

Tabla 6.52. Características del tanque flash de purificación de metanol, sistemas RTCDS optimizados.

	RTCDS1	RTCDS2
Temperatura (K)	311.88	313.95
Fracción de vapor	0.1250	0.1250
Carga térmica (kJ/h)	-3023197	-3010698
Flujo total de vapor (kmol/h)	21.8731	21.7228
Flujo de vapor por componente (kmol/h)		
Agua	14.7218	13.8988
Glicerol	6.3194×10^{-10}	7.3272×10^{-10}
Ácido oléico	5.8297×10^{-12}	6.7907×10^{-12}
Metanol	7.1513	7.8241
Metil oleato	2.7768×10^{-7}	3.4245×10^{-7}

Tabla 6.53. Características del tanque flash unido a la corriente de fondos, sistemas RTCDS optimizados.

	RTCDS1	RTCDS2
Temperatura (K)	433.15	433.15
Fracción de vapor	0.4519	0.4521
Carga térmica (kJ/h)	-13760412	-13767459
Pureza del biodiesel (% masa)	99.6%	99.6%
Flujo total de líquido (kmol/h)	138.95	139.00
Flujo de líquido por componente (kmol/h)		
Agua	1.1893×10^{-3}	1.1379×10^{-4}
Glicerol	0.2537	0.2538
Ácido oléico	0.1738	0.1635
Metanol	2.5981	2.5997
Metil oleato	135.9217	135.9854

En las Tablas 6.52-53 se muestran las características de los tanques de vaporización correspondientes a los procesos con sistemas RTCDS. En la Tabla 6.54 se presentan las emisiones de dióxido de carbono estimadas para los sistemas optimizados. El impacto del uso de sistemas intensificados se observa mejor en la columna donde sólo se considera la etapa de esterificación. Es importante notar que en la etapa de esterificación se consume alrededor del 16% del total del calor que se requiere del combustible, lo cual implica que el mayor consumo se presenta en las otras etapas del proceso.

Tabla 6.54. Emisiones de dióxido de carbono de los sistemas optimizados.

Proceso	Proceso completo			Esterificación		
	Q _{Fuel} (kJ/h)	CO ₂ (kg/h)		Q _{Fuel} (kJ/h)	CO ₂ (kg/h)	
		Fuel oil	Gas natural		Fuel oil	Gas natural
RDC1	294617204.3	23516.6	15799.6	49769644.2	3972.6	2669.0
RDWC1	295319467.3	23572.6	15837.3	50471907.1	4028.7	2706.7
RDWC2	290459723.5	23184.7	15576.6	45612163.3	3640.8	2446.1
RDC2	317010390.4	25303.9	17000.5	72162830.2	5760.1	3869.9
RTCDS1	291440780.4	23263.0	15629.2	46593220.3	3719.1	2498.7
RTCDS2	292392079.5	23338.9	15680.3	47544519.3	3795.0	2549.7

En la Tabla 6.55 se muestran los valores de eficiencia térmica calculados para los sistemas optimizados. Resulta de interés observar que, aún el peor diseño presentado (RDC2), se tiene una eficiencia térmica mayor a 1. Es decir, en todos los casos el combustible entrega una mayor cantidad de energía a la necesaria para su producción.

En la Tabla 6.56 se presentan los costos de producción correspondientes a los procesos con los sistemas optimizados. De manera global, el proceso con el sistema RDWC2 resulta el de menor costo anual. En la Tabla 6.57 se presenta una comparación de la reducción en los costos de proceso con respecto a los correspondientes a los diseños originales. La columna *%ahorro, convencional* representa la reducción con respecto al proceso convencional, mientras que la columna *%ahorro, base* muestra la reducción con respecto al proceso que

se tomó como base para cada sistema; es decir, el proceso con destilación reactiva para los sistemas RDC, el proceso con la columna Petlyuk reactiva para los sistemas RDWC1; y el proceso con la secuencia directa térmicamente acoplada reactiva para los sistemas RTCDS.

Tabla 6.55. Eficiencia térmica de los sistemas optimizados.

Proceso	Q_{prod} (kJ/h)	Q_{req} (kJ/h)	H
RDC1	162183014.0	115591197.7	1.40
RDWC1	162181063.8	115996274.8	1.39
RDWC2	162248043.2	113217963.2	1.43
RDC2	162136185.3	128487877.0	1.26
RTCDS1	161013497.7	113455960.2	1.42
RTCDS2	161077312.3	113991444.4	1.41

Tabla 6.56. Costos de proceso de los sistemas optimizados (US\$/año).

Proceso	Proceso completo			Esterificación		
	Servicios	Equipo	Costo total	Servicios	Equipo	Costo total
RDC1	27757210	1739048	29496258	11332799	656049	11988848
RDWC1	27876047	1665920	29541967	11451631	582921	12034552
RDWC2	27055309	1656163	28711472	10630930	573164	11204094
RDC2	31550921	1810725	33361646	15126891	727726	15854618
RTCDS1	27819579	1584905	29404484	11391444	501906	11893350
RTCDS2	27976310	1587232	29563542	11548201	504232	12052433

Resulta evidente que la reducción más importante en cuanto a costos se presenta en la etapa de esterificación, con ahorros superiores al 50% con respecto al proceso convencional en la mayoría de los casos, excepto para la columna RDC2. Los procesos con esquemas de pared divisoria presentan una reducción importante en cuanto a costos con respecto a los correspondientes al diseño base; mientras que en el caso de los procesos con sistemas

RTCDS, la reducción en el costo es menor. Ello posiblemente se debe al menor número de grados de libertad existentes en el sistema con respecto a la columna de pared divisoria.

Tabla 6.57. Comparación de la reducción en costos de producción.

Proceso	Proceso completo		Esterificación	
	% ahorro, convencional	% ahorro, Base	% ahorro, convencional	% ahorro, Base
RDC1	18.81%	8.22%	52.45%	18.06%
RDWC1	18.68%	4.44%	52.27%	10.24%
RDWC2	20.97%	7.13%	55.56%	16.44%
RDC2	8.17%	-3.80%	37.12%	-8.36%
RTCDS1	19.06%	1.59%	52.83%	3.86%
RTCDS2	18.62%	1.06%	52.19%	2.57%

6.4. Análisis de ciclo de vida.

Se llevó a cabo un análisis de ciclo de vida de los procesos bajo consideración, y los resultados se han comparado con aquellos obtenidos por GREET[®] para el proceso catalítico convencional. Los resultados de emisiones se presentan en el Apéndice E. En una primera etapa se han considerando solamente las emisiones debido a la producción y quema de gas natural así como la obtención de la energía eléctrica requerida en los procesos (Figuras E.1-E.9). En la siguiente etapa se calcularon las emisiones incluyendo el efecto de la producción del metanol empleado para la reacción (Figuras E.10-E.18). Como última etapa del análisis se consideró el efecto de reciclar el metanol en exceso en los procesos supercríticos, con lo cual se reducen los requerimientos de metanol fresco (Figuras E.19-E.27).

Respecto a la primera etapa del análisis, donde solo se consideran las emisiones debidas al consumo de energía, se observa que las emisiones correspondientes a los procesos supercríticos son mayores a las del proceso catalítico para la mayoría de los contaminantes

analizados, con excepción de las emisiones de partículas y de óxidos de azufre. Esto se debe a que la mayor proporción de este tipo de emisiones se presenta en la obtención de electricidad, y en el proceso catalítico se requiere una mayor cantidad de ésta (42 BTU/lb de biodiesel) que en los procesos supercríticos (entre 7 y 14 BTU/lb de biodiesel); ello considerando la recuperación de energía por medio de las turbinas hidráulicas. Respecto al resto de las emisiones, los procesos supercríticos presentan una mayor proporción debido a que el consumo de energía térmica resulta mayor que el correspondiente al proceso catalítico. La diferencia resulta más evidente en el caso del dióxido de carbono, donde la diferencia entre el proceso catalítico y los procesos supercríticos está entre 20 y 30 gramos de CO₂ por cada libra de biodiesel producida. Ahora bien, si se comparan solamente los procesos supercríticos, se observa que todos presentan niveles de emisiones similares, excepto en cuanto a las emisiones de partículas y óxidos de azufre del proceso convencional supercrítico, para el cual se tienen niveles mayores de emisiones. Esto se debe a que en el proceso convencional supercrítico no se tiene recuperación de potencia. Así pues, si solo se toma en cuenta el uso de energía térmica y eléctrica, el proceso catalítico convencional presenta en general un menor impacto ambiental al compararse con los procesos supercríticos.

Una vez que se consideran las emisiones debidas a la producción de metanol (Figuras E.10-E.18), se observa un incremento importante en la mayoría de las emisiones, principalmente en los procesos supercríticos, debido a que se requiere una mayor cantidad de metanol (alrededor de 1025 BTU/lb de biodiesel) que la correspondiente al proceso catalítico (804 BTU/lb de biodiesel). Este incremento en las emisiones puede verse de mejor manera en el caso de las emisiones de dióxido de carbono, donde se observa un aumento de alrededor de 20 g/lb de biodiesel para el proceso convencional; mientras que para los procesos supercríticos este aumento es de alrededor de 30 g/lb de biodiesel. Otro incremento importante se observa en el caso de las partículas. En el caso de las partículas menores a 10 micras, al considerar la producción de metanol los niveles de emisiones se hacen muy semejantes a los correspondientes al proceso catalítico, lo cual hace evidente la gran cantidad de partículas PM₁₀ emitidas en la producción de metanol. Por otra parte, las emisiones de partículas PM_{2.5} no solo se acercan a los niveles del proceso catalítico, sino

que incluso los superan. Así pues, resulta claro que una gran proporción de las emisiones de los procesos supercríticos se deben no al proceso en sí, sino a la etapa previa de producción del metanol.

En el último escenario analizado, el cual considera el reciclaje del metanol en exceso, se observa que el recuso del metanol en exceso tiene un alto impacto sobre las emisiones de los procesos supercríticos, logrando en diversos parámetros valores menores que los correspondientes al proceso catalítico. En el caso de las emisiones de compuestos orgánicos volátiles, monóxido de carbono, partículas y óxidos de azufre los procesos supercríticos presentan emisiones considerablemente menores a las correspondientes al proceso catalítico. En el caso del metano, la mayor parte de los procesos supercríticos presentan menores emisiones, con excepción del proceso supercrítico convencional y el proceso con la columna de destilación reactiva inicial, lo cual se debe al mayor consumo energético de dichos procesos. Solamente en los casos del óxido nitroso y dióxido de carbono los procesos supercríticos optimizados presentan mayores emisiones que el proceso convencional; sin embargo, se observa que la diferencia es menor a las existentes en los escenarios anteriores. Esto se debe a que, al reciclar, los requerimientos de metanol fresco se ven reducidos considerablemente, hasta valores de aproximadamente 342 BTU/lbmol de biodiesel. Así pues, un requisito fundamental para que los procesos supercríticos sean comparables en términos de emisiones con el proceso catalítico es el reciclaje del metanol en exceso, dado que aún con el consumo adicional de energía que representa su purificación, el impacto ambiental de emplear metanol fresco es aún mayor. Por otra parte, en este análisis no se han considerado otros residuos que se generan en el proceso catalítico, debido a la necesidad de neutralizar el biodiesel. Dichos residuos no se presentan en los procesos supercríticos.

Capítulo 7

Conclusiones y Trabajo Futuro

7.1. Conclusiones

7.1.1. Intensificación del proceso Saka-Dadan

En este trabajo se ha establecido el proceso Saka-Dadan de producción de biodiesel con metanol a condiciones supercríticas (o cercanas al punto crítico) como una alternativa importante al proceso catalítico tradicional. Se ha mostrado que dicho proceso presenta diversas ventajas entre las cuales se encuentra su capacidad para transformar materia prima de bajo costo sin mostrar impacto negativo en la conversión, así como la relativa sencillez del proceso de purificación del biodiesel. Asimismo, se ha establecido la posibilidad de emplear sistemas de destilación reactiva y destilación reactiva con acoplamiento térmico para llevar a cabo de forma simultánea la reacción de esterificación y la purificación del biodiesel, junto con la separación parcial del metanol que no reacciona y el agua obtenida en la reacción. Se ha determinado que el uso de dichos sistemas intensificados puede reducir considerablemente el consumo de energía térmica en la etapa de esterificación; ello como consecuencia de su alta eficiencia termodinámica debida a la integración de los procesos de reacción y separación. Uno de los parámetros importantes en el diseño de los sistemas de destilación reactiva es el tiempo de retención. Los resultados muestran, sin embargo, que la variación en el tiempo de retención no tiene un impacto importante sobre

el consumo de energía de las columnas. Esto puede deberse a la velocidad con que ocurre la reacción a condiciones supercríticas, lo cual implica que se logra una conversión relativamente alta en un corto tiempo, y un tiempo adicional en la etapa reactiva solo implica pequeños incrementos en la conversión y en el consumo de energía. Por otro lado, se ha observado que el consumo de energía de la columna Petlyuk reactiva no se ve modificado de manera importante al variar los flujos de interconexión. Lo anterior se debe a que las alimentaciones entran directamente a la columna principal, lo cual implica que la columna lateral no lleva a cabo la función de prefraccionamiento, sino que se emplea como un redistribuidor de los flujos internos, de acuerdo a lo observado en los perfiles de composición en fase líquida para el prefraccionador, en el cual se tiene principalmente reactivos, es decir, metanol y ácido oléico. Así, el agua producida en la reacción es separada solamente en la columna principal, mientras que parte del metanol y el ácido oléico se distribuyen hacia el prefraccionador, lo cual deriva en la reducción del requerimiento energético de la columna. Es debido a esto que el uso del prefraccionador ayuda a disminuir la carga térmica del sistema con respecto a una columna de destilación reactiva con salida lateral, aún cuando el valor de los flujos de interconexión no tiene un alto impacto sobre el consumo de energía. Por otra parte, los costos de equipo y servicios se ven también reducidos, por lo cual el costo de operación resulta menor que el correspondiente al proceso Saka-Dadan convencional, con ahorros cercanos al 18% para el proceso global y de hasta 50% para la etapa de esterificación. El ahorro en el proceso global se ve reducido debido a que la etapa de purificación del glicerol implica un alto consumo de energía, lo cual abre posibilidades de mejora.

7.1.2. Metodología de diseño y optimización para sistemas reactivos con acoplamiento térmico

Se ha establecido una metodología de diseño y optimización para la columna Petlyuk reactiva y la secuencia directa térmicamente acoplada reactiva, tomando como caso de estudio la reacción de esterificación con metanol a condiciones supercríticas presente en el proceso Saka-Dadan. El método de diseño se basa en el seccionamiento de los sistemas

térmicamente acoplados reactivos y la aplicación de las ecuaciones de Fenske-Underwood-Gilliland para la determinación de la relación de reflujo mínimo y el número de etapas, así como la ecuación de Kirkbride para la determinación de la localización de los flujos de interconexión en la columna Petlyuk reactiva. Se propusieron dos métodos de solución al problema de optimización. En el primero, las ecuaciones de diseño, junto con los balances de materia y energía, así como las relaciones de equilibrio líquido-vapor, se han formulado como un problema de programación no lineal (NLP) y han sido resueltas por medio del algoritmo de gradiente reducido generalizado CONOPT, teniendo como función objetivo la minimización de la carga térmica en las columnas. En el segundo método de solución, sólo los balances de materia y energía, junto con las ecuaciones de equilibrio líquido-vapor, se formulan como un problema NLP, en el que se minimiza la carga térmica. En una segunda etapa, las ecuaciones de diseño son aplicadas empleando la distribución de flujos establecida como óptima por el esquema de solución. El cálculo de coeficientes de actividad se ha efectuado por medio de la ecuación NRTL. Dado que el modelo NRTL se aplica a la fase líquida, es posible emplearlo bajo las condiciones de presión del proceso, suponiendo que la influencia de la presión sobre las propiedades de los líquidos es muy poca. En el caso de la temperatura, los parámetros de la ecuación NRTL han sido determinados para las condiciones de la reacción. Se ha encontrado que el uso de la ecuación de Underwood para el diseño de sistemas de destilación reactiva implica complicaciones principalmente en la obtención de las raíces de Underwood cuando la composición de algunos componentes de la mezcla es muy baja. No obstante, se encontró que las raíces obtenidas en tales casos conducen a valores inconsistentes de flujo mínimo de vapor, por lo cual pueden ser ignoradas. Por otra parte, el número de etapas no reactivas determinadas por medio de las ecuaciones de Fenske y Gilliland resulta adecuado para llevar a cabo la separación. Sin embargo en el caso de las etapas reactivas se han presentado casos en que el número de etapas determinadas por la ecuación de Gilliland es menor al necesario para llevar a cabo el proceso de reacción-separación, por lo cual resulta necesario agregar etapas reactivas. Sin embargo, en los casos donde se ha presentado este problema se ha logrado obtener la conversión y la separación deseada aumentando solamente una etapa reactiva al sistema. Los diseños obtenidos directamente de los métodos de solución propuestos presentan alto consumo de energía, sin embargo este consumo se ve

reducido de manera importante al manipular la ubicación de la corriente lateral (en el caso de la columna Petlyuk reactiva) y la localización del flujo de interconexión (en el caso de la secuencia térmicamente acoplada directa reactiva), retirando dichos flujos de la sección reactiva y no del plato que delimita la sección no reactiva y la sección reactiva. Esto implica que la manera en que se han estipulado la etapa de extracción de las corrientes laterales no es del todo adecuada, pero resulta útil como punto inicial para un análisis paramétrico de esta variable. En el caso de la columna Petlyuk reactiva, el valor de los flujos de interconexión no tiene un impacto importante sobre el consumo de energía del sistema, debido a que los flujos de alimentación entran directamente a la columna principal y no al prefraccionador, por lo cual este último hace funciones de distribuir los flujos en la columna. Sin embargo, se ha encontrado que, con un diseño apropiado, el uso de la pared divisoria puede llevar a valores de consumo de energía menores a los correspondientes a una columna de destilación reactiva con una corriente lateral. Por otra parte, para mantener el valor de la pureza en el rectificador lateral y la conversión en la columna principal, el valor del flujo de interconexión en la secuencia térmicamente acoplada reactiva debe mantenerse fijo.

Respecto a la diferencia entre los métodos de solución, se ha observado que el diseño de la columna Petlyuk reactiva obtenido por el segundo método resulta mejor que el correspondiente al primer método, aún cuando la diferencia entre ambos diseños no es grande. Esto indica la alta sensibilidad del sistema ante pequeños cambios en la estructura de la columna reactiva con acoplamiento térmico. Respecto a la secuencia térmicamente acoplada directa reactiva, este efecto no se presenta debido a que sólo tiene un flujo de interconexión, cuya localización ha sido supuesta en el plato que delimita la sección no reactiva y la sección reactiva, y los diseños obtenidos por ambos métodos, así como su consumo de energía, resultan muy similares, con un ligero sub-diseño con respecto a las etapas reactivas en el caso de la solución obtenida por el segundo método.

Se ha encontrado que los diseños obtenidos posteriores a la aplicación de la metodología de diseño y optimización presentan menor consumo de energía y mayor eficiencia termodinámica que los diseños iniciales, así como un costo total anual menor. Los

resultados muestran que, a pesar de que el método de Fenske-Underwood-Gilliland no fue desarrollado originalmente para tratar con sistemas reactivos, su aplicación a columnas donde ocurre una reacción del tipo $A + B = C + D$ permite obtener diseños apropiados, aún cuando se trabaja con mezclas no ideales. Esto es un indicativo de que en efecto la metodología propuesta resulta de utilidad para determinar diseños con un potencial consumo de energía y menores costos. Se logró reducir hasta en un 30% los requerimientos energéticos de los sistemas de destilación reactiva con respecto a los diseños iniciales, y más del 50% en costos de la etapa de esterificación con respecto al proceso convencional y alrededor del 20% del proceso completo. Lo anterior muestra la efectividad del método de diseño y optimización para obtener sistemas con bajo consumo de energía.

7.1.3. Análisis de ciclo de vida

Se ha efectuado un análisis simplificado de las emisiones de diversos contaminantes en el proceso convencional de producción de biodiesel en dos etapas con metanol supercrítico y en los procesos intensificados. Se han considerado para dicho análisis tanto las emisiones debidas a la quema de combustible para obtener el vapor que distribuye energía al proceso como las emisiones debidas a la producción de la energía eléctrica necesaria en el proceso, y las correspondientes a la producción del metanol empleado como reactivo. Se ha encontrado que si solo se considera el consumo de energía de proceso, las emisiones correspondientes al proceso supercrítico son mayores que las del proceso catalítico convencional. Una excepción es el caso de las partículas y óxidos de azufre, debido a que estas emisiones se presentan en mayor proporción en la generación de energía eléctrica, y el proceso catalítico requiere una mayor cantidad de electricidad que el supercrítico. Al considerar la producción de metanol, las emisiones de casi todos los contaminantes resultan mayores en el proceso supercrítico; ello debido a la gran cantidad de metanol que se requiere para mantener una alta conversión en la reacción de esterificación. Sin embargo, al considerar el reciclo del metanol que no reacciona, se reduce el consumo de metanol fresco; como consecuencia una gran parte de emisiones se ven reducidas de manera importante, siendo menores a las correspondientes al proceso catalítico. Solamente las emisiones de

óxido nítrico y dióxido de carbono resultas más altas que aquellas del proceso catalítico. No obstante, la diferencia se ve considerablemente reducida y ambos procesos son comparables en cuanto a la emisión a la atmósfera de los contaminantes analizados. Sin embargo, es necesario considerar que el proceso catalítico genera otros residuos, principalmente en las etapas de neutralización y purificación del biodiesel. En el caso del proceso supercrítico, no se tienen estos residuos.

7.2. Trabajo futuro

En este trabajo se ha presentado el análisis del proceso de producción de biodiesel en dos pasos con metanol a condiciones supercríticas. Dada que una de las mayores razones por las cuales los procesos supercríticos para la producción de biodiesel no han sido empleados a nivel industrial es su alto consumo de energía, se ha buscado aplicar la intensificación de procesos para reducir el consumo de energía en la etapa de esterificación, así como los costos del proceso. Dado que existen pocos trabajos en el área de diseño de sistemas de destilación para mezclas involucrando fluidos supercríticos, se ha supuesto un modelo termodinámico relativamente simple para la determinación del equilibrio líquido-vapor (NRTL). Sin embargo, se ha observado que la temperatura varía considerablemente a lo largo de las columnas reactivas empleadas en este proyecto, en un rango entre 50 y 300°C, lo cual pone en duda la validez de los parámetros calculados para una temperatura de 270°C. Por otra parte, datos experimentales recientes muestran que dicho modelo no predice de manera adecuada el equilibrio líquido-vapor de los subsistemas binarios que componen la mezcla, estableciendo el modelo basado en segmentos de carga COSMO-SAC (COSMO-Segment Activity Coefficient) como adecuado para el análisis de mezclas metil ésteres-metanol supercrítico (Shimoyama et.al., 2007, 2008) y glicerol-metanol supercrítico (Shimoyama et.al., 2009). Así pues, se espera desarrollar el análisis del proceso Saka-Dadan utilizando el modelo termodinámico COSMO-SAC para la determinación del equilibrio líquido-vapor y analizar si las estrategias de intensificación propuestas en el presente trabajo son aplicables al considerar un modelo termodinámico más exacto para la mezcla bajo consideración. Asimismo, resulta de importancia el analizar la dinámica de los

sistemas intensificados con el fin de determinar esquemas factibles de control en equipos donde se lleva a cabo la reacción-separación involucrando fluidos a alta presión y temperatura.

Por otra parte, en recientes trabajos se han establecido diferentes estrategias para la producción de biodiesel con fluidos a condiciones supercríticas, usando metil acetato (Saka e Isayama, 2009, Tan et.al., 2010) o dimetil carbonato (Ilham y Saka, 2009, 2010) como reactivos, sustituyendo al metanol. Así pues, un análisis del potencial de dichos procesos así como de estrategias para la reducción del consumo de energía, junto con estudios sobre su impacto ambiental, deben ser desarrollados para determinar sus ventajas y desventajas sobre otros procesos de producción con fluidos supercríticos y sobre los procesos catalíticos.

Referencias Bibliográficas

Abadie J. y Carpentier J., Generalization of the Wolfe Reduced Gradient Method to the Case of Nonlinear Constraints, In *Optimization*, R. Fletcher (ed.), Academic Press, New York, 37-47, 1969.

Abdul Mutalib M.I. y Smith R., Operation and Control of Dividing Wall Distillation Columns. Part I: Degrees of Freedom and Dynamic Simulation, *Trans Inst. Chem. Eng.*, 1998, 76, 308-318.

Achten, W.M.J., Mathis, E., Verchot, L., Singh, V.P., Aerts, R. and Muys, B., 2007, Jatropha Biodiesel Fueling Sustainability?, *Biofuels, Bioprod. Bioref.*, 1(4), 283-291.

Agrawal R., 1996, Synthesis of Distillation Column Configuration for a Multicomponent Separation, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 35(4), 1059-1071.

Agrawal R. y Fidkowsky Z.T., 1998, Are Thermally Coupled Distillation Columns Always Thermodynamically More Efficient for Ternary Distillations?, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 37(8), 3444-3454.

Agrawal R. y Fidkowski Z., 1998, More Operable Arrangements of Fully Thermally Coupled Distillation Columns, *AIChE Journal*, 44(11), 2565-2568.

Annakou O. y Mizsey P., 1996, Rigorous Comparative Study of Energy Integrated Distillation Schemes, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 35(6), 1877-1885.

Balat M., Balat H. y Öz C., 2008, Progress in bioethanol processing, *Prog. Energy Comb. Sci.*, 34(5), 551-573.

Barbosa D. y Doherty M.F., 1987, A New Set of Composition Variables for the Representation of Reactive-Phase Diagrams, *Proc. R. Soc. Lond. A*, 413, 459-464.

Barroso-Muñoz F.O., Hernández S., Segovia-Hernández J.G., Hernández-Escoto H. y Aguilera-Alvarado A.F., 2007, Thermally Coupled Distillation Systems: Study of an Energy-efficient Reactive Case, *Chem. Biochem. Eng. Q.*, 21(2), 115-120.

Bessling B., Schembecker G. y Simmrock K.H., 1997, Design of Processes with Reactive Distillation Line Diagrams, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 36(8), 3032-3042.

Buzad G. y Doherty M.F., 1995, New Tools for the Design of Kinetically Controlled Reactive Distillation Columns for Ternary Mixtures, *Comput. Chem. Eng.*, 19(4), 395-408.

Caballero J.A. y Grossman I.E., 2001, Generalized Disjunctive Programming Model for the Optimal Synthesis of Thermally Linked Distillation Columns, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 40(10), 2260-2274.

Caballero J.A. y Grossmann I.E., 2004, Design of Distillation Sequences: From Conventional to Fully Thermally Coupled Distillation Systems, *Comp. Chem. Eng.*, 28(11), 2307-2329.

Canakci M., 2007, The Potencial of Restaurant Waste Lipids as Biodiesel Feedstocks, *Biores. Technol.*, 98(1), 183-190.

Carlson E.C., 1996, Don't Gamble with Physical Properties for Simulations, *Chem. Eng. Prog.*, 10, 35-46.

Carter D., Darby D., Hallé J. y Hunt P., How to make biodiesel, Low-Impact Living Initiative, UK, 2005.

Comisión Federal de Electricidad, www.cfe.gob.mx

Demirbas A., 2005, Biodiesel Production from Vegetable Oils Via Catalytic and Non-Catalytic Supercritical Methanol Transesterification Methods, *Prog. Energ. Combust.*, 31, 466-487.

Demirbas A., Biodiesel: A Realistic Fuel Alternative for Diesel Engines, Springer, UK, 2008.

Diasakou M., Louloudi A. y Papayannakos N., 1998, Kinetics of the Non-Catalytic Transesterification of Soybean Oil, *Fuel*, 77(12), 1297-1302.

Diaz M.S., Espinosa S. y Brignole E.A., 2009, Model-Based Cost Minimization in Noncatalytic Biodiesel Production Plants, *Energy Fuels*, 23(11), 5587-5595.

D'Ippolito S.A., Yori J.C., Iturria M.E., Pieck C.L. y Vera C.R., 2007, Analysis of a Two-Step, Noncatalytic, Supercritical Biodiesel Production Process with Heat Recovery, *Energ. Fuel*, 21(1), 339-346.

Dünnebier G. y Pantelides C.C., 1999, Optimal Design of Thermally Coupled Distillation Columns, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 38(1), 162-176.

Drud A.S., 1992, CONOPT – A Large-Scale GRG Code, *ORSA J. Comput.*, 6(2), 207-216.

Drud A.S., CONOPT: A GRG Code for Large Sparse Dynamic Nonlinear Optimization Problems, *Math. Program.*, 31(2), 153-191.

Environmental Protection Agency (EPA), Climate Change – Greenhouse Gas Emissions, <http://epa.gov/climatechange/emissions/index.html>

European Biodiesel Board, www.ebb-eu.org

Finn A.J., 1993, Consider Thermally Coupled Distillation. *Chem. Eng. Prog.*, 89(10), 41-45.

Flores O.A., Cárdenas J.C., Hernández S. y Rico-Ramírez V., 2003, Thermodynamic Analysis of Thermally Coupled Distillation Sequences, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 42(23), 5940-5945.

Gadalla M.A., Olujic Z., Jansens P.J., Jobson M. y Smith R., 2005, Reducing CO₂ Emissions and Energy Consumption of Heat-Integrated Distillation Systems, *Environ. Sci. Technol.*, 39(17), 6860-6870.

Gangadwala J., Haus U.U., Matthias J., Kienle A., Michaels D. y Weismantel R., 2008, Global Analysis of Combined Reaction Distillation Processes, *Comput. Chem. Eng.*, 32(1), 343-355.

Giessler S., Danilov R.Y., Pisarenko R.Y., Serafimov L.A., Hasebe S. y Hashimoto I., 2001, Systematic Structure Generation for Reactive Distillation Processes, *Comput. Chem. Eng.*, 25(1), 49-60.

Glinos K. y Malone F., 1988, Optimality Regions for Complex Column Alternatives in Distillation Systems, *Chem. Eng. Res. Des.*, 66, 229-240.

Glisic S. y Skala D., 2009, The Problems in Design and Detailed Analyses of Energy Consumption for Biodiesel Synthesis at Supercritical Conditions, *J. Supercrit. Fluid.*, 49(2), 293-301.

Groemping M., Dragomir R.M. y Jobson M., 2004, Conceptual Design of Reactive Distillation Columns Using Stage Composition Lines, *Chem. Eng. Proc.*, 43(3), 369-382.

Halvorsen I.J. y Skogestad S., 2003, Minimum Energy Consumption in Multicomponent Distillation. 2. Three-Product Petlyuk Arrangements, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 42(3), 605-615.

Han H., Cao W. y Zhang J., 2005, Preparation of Biodiesel from Soybean Oil Using Supercritical Methanol and CO₂ as Co-Solvent, *Process Biochem.*, 40(9), 3148-3151.

Heaven D.L., Optimum Sequencing of Distillation Columns in Multicomponent Fractionation, M.S. Thesis, University of California, Berkeley, 1969.

Henley E.J. y Seader J.D., Operaciones de Separación por Etapas de Equilibrio en Ingeniería Química, Editorial Reverté, México, 2000.

Hernández S. y Jiménez A., 1996, Design of Optimal Thermally-Coupled Distillation Systems Using a Dynamic Model, *Trans Inst. Chem. Eng.*, 74, 357-362.

Hernández S., y Jiménez A., 1999a, Design of Energy-Efficient Petlyuk Systems, *Comput. Chem. Eng.*, 23(8), 1005-1010.

Hernández S., y Jiménez A., 1999b, Controllability Analysis of Thermally Coupled Distillation Systems, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 38(10), 3957-3963.

Hernández S., Sandoval-Vergara R., Barroso-Muñoz F.O., Murrieta-Dueñas R., Hernández-Escoto H., Segovia-Hernández J.G. y Rico-Ramírez V., 2009, Reactive Dividing Wall Distillation Columns: Simulation and Implementation in a Pilot Plant, *Chem. Eng. Proc.*, 48(1), 250-258.

Huerta-Garrido M.E., Rico-Ramirez V. y Hernandez-Castro S., 2004, Simplified Design of Batch Reactive Distillation Columns, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 43(14), 4000-4011.

Huss R.S., Fengrong C., Malone M.F. y Doherty M.F., 2003, Reactive Distillation for Methyl Acetate Production, *Comput. Chem. Eng.*, 27(12), 1855-1866.

Ilham Z. y Saka S., 2009, Dimethyl Carbonate as Potential Reactant in Non-Catalytic Biodiesel Production by Supercritical Method, *Bioresource Technol.*, 100(5), 1793-1796.

Ilham Z. y Saka S., 2009, Two-Step Supercritical Dimethyl Carbonate Method for Biodiesel Production from *Jatropha Curcas* Oil, *Bioresource Technol.*, 101(8), 2735-2740.

Imahara H., Minami E., Hari S. y Saka S., 2008, Thermal Stability of Biodiesel in Supercritical Methanol, *Fuel*, 87(1), 1-6.

Imahara H., Xin J. y Saka S., 2009, Effect of CO₂/N₂ Addition to Supercritical Methanol on Reactivities and Fuel Qualities in Biodiesel Production, *Fuel*, 88(7), 1329-1332.

Industrial Systems and Control, www.isc-ltd.com

Jackson J.R. y Grossmann I.E., 2001, A Disjunctive Programming Approach for the Optimal Design of Reactive Distillation Columns, *Comput. Chem. Eng.*, 25(11), 1661-1673.

Jiménez A., *Diseño de Procesos en Ingeniería Química*, Editorial Reverté, España, 2003.

Jiménez A., Hernández S., Montoy F. A., y Zavala-García M., 2001, Analysis of Control Properties of Conventional and Nonconventional Distillation Sequences, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 40(17), 3757-3761.

Jiménez A., Ramírez N., Castro A. y Hernández S., 2003, Design and Energy Performance of Alternative Schemes to the Petlyuk Distillation System, *Chem. Eng. Res. Des.*, 81(5), 518-524.

Kaibel B., Jansen H., y Zich E., Unfixed Dividing Wall Technology for Packed and Tray Distillation Columns, *Distillation and Absorption Conference Proceedings* (E. Sørensen), London, UK, 2006, 252-260.

Kaibel B., Jansen H., Rietfort T., Zich E. y Olujić Z., Unfixed Wall: The Key to a Breakthrough in Dividing Wall Column Technology, Plenary Lecture in *EFCE WP on Fluid Separations*, Delft, NL, 2007.

Kim Y.H., 2001, Rigorous Design of Fully Thermally Coupled Distillation Columns, *J. Chem. Eng. Jpn.*, 34(2), 236-243.

Kiwjaroun C., Tubtimdee C. y Piumsomboon P., 2009, LCA Studies Comparing Biodiesel Synthesized by Conventional and Supercritical Methanol Methods, *J. Cleaner Prod.*, 17(2), 143-153.

Kusdiana D. y Saka S., 2004, Effects of Water on Biodiesel Fuel Production by Supercritical Methanol Treatment, *Bioresource Technol.*, 91(3), 289-295.

Kusdiana D. y Saka S., 2004, Two-Step Preparation for Catalyst Free Biodiesel Fuel Production: Hydrolysis and Methyl Esterification, *Appl. Biochem. Biotechnol.*, 115(1), 781-791.

Lee J.W., Brüggemann S. y Marquardt W., 2003, Shortcut Method for Kinetically Controlled Reactive Distillation Systems, *AIChE Journal*, 49(6), 1471-1487.

Leung, D.Y.C. y Guo, Y., 2006, Transesterification of Neat and Used Frying Oil: Optimization for Biodiesel Production, *Fuel Process. Technol.*, 87(10), 883-890.

Lim Y., Lee H.S., Lee Y.W. y Han C., 2009, Design and Economic Analysis of the Process for Biodiesel Fuel Production from Transesterificated Rapeseed Oil Using Supercritical Methanol, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 48(11), 5370-5378.

Maier R.W., Brennecke J.F. y Stadtherr M.A., 2000, Reliable Computation of Reactive Azeotropes, *Comput. Chem. Eng.*, 24(8), 1851-1858.

Marchetti, J.M., Miguel V.U. y Errazu A.F., 2007, Possible Methods for Biodiesel Production, *Renew. Sust. Energy Rev.*, 11(6), 1300-1311.

Melles S., Grievink J. y Schrans S.M., 2000, Optimisation of the Conceptual Design of Reactive Distillation Columns, *Chem. Eng. Sci.*, 55(11), 2089-2097.

Minami, E. y Saka S., 2006, Kinetics of Hydrolysis and Methyl Esterification for Biodiesel Production in Two-Step Supercritical Methanol Process, *Fuel*, 85(17), 2479-2483.

Montz Dividing Wall Columns, en www.montz.de/sites/products/dividing.html

Morais S., Mata T.M., Martins A.A., Pinto G.A. y Costa C.A.V., 2010, Simulation and Life Cycle Assessment of Process Design Alternatives for Biodiesel Production from Waste Vegetable Oils, *J. Cleaner Prod.*, 18(13), 1251-1259.

Morales Gil C.A., Aspectos Relevantes de la Exploración y Producción de Hidrocarburos, en www.pep.pemex.com/pdf/peprelevantes.pdf.

Mueller I. y Kenig E.Y., 2007, Reactive Distillation in a Dividing Wall Column: Rate-Based Modeling and Simulation, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 46(11), 3709-3719.

Nakamura, S., Métodos Numéricos Aplicados con Software, Pearson Education, México, 1992.

Panjwani P., Schenk M., Georgiadis M.C. y Pistikopoulos E.N., 2005, Optimal Design and Control of a Reactive Distillation System, *Eng. Optimiz.*, 37(7), 733-753.

Petlyuk F.B., Platonov V.M. y Slavinskii D.M., 1965, Thermodynamically Optimal Method for Separating Multicomponent Mixtures, *Int. Chem. Eng.*, 5(3), 555-561.

Ranganathan S.V., Narasimhan S.L. and Muthukumar K., 2008, An Overview of Enzymatic Production of Biodiesel, *Bioresource Technol.*, 99(10), 3975-3981.

Reid J.K., 1982, A Sparsity Exploiting Variant of Bartels-Golub Decomposition for Linear Programming Bases, *Math. Program.*, 24(1), 55-69.

Saka S., 2007, The New Application of the Supercritical Technology. Biodiesel Fuel Oil from Oils and Fats by the Supercritical Methanol Method, *Chem. Eng. - Tokyo*, 52(2), 132-138.

Saka S. y Kusdiana D., 2001, Biodiesel Fuel from Rapeseed Oil as Prepared in Supercritical Methanol, *Fuel*, 80(2), 225-231.

Saka S., Kusdiana D. y Minami E., 2006, Non-Catalytic Biodiesel Fuel Production with Supercritical Methanol Technologies, *J. Sci. Ind. Res.*, 65(5), 420-425.

Saka S. e Isayama Y., 2009, A New Process for Catalyst-Free Production of Biodiesel Using Supercritical Methyl Acetate, *Fuel*, 88(7), 1307-1313.

Sánchez-Daza O., Pérez-Cisneros E.S., Bek-Pedersen E. y Gani R., 2003, Graphical and Stage-to-Stage Methods for Reactive Distillation Column Design, *AIChE Journal*, 49(11), 2822-2841.

Seader J.D. y Henley E.J., Separation Process Principles, John Wiley & Sons, U.S.A., 1998.

Seader J.D. y Henley E.J., Separation Process Principles, 2nd ed., Wiley, U.S.A., 2006.

Seferlis P. y Grievink J., 2001, Optimal Design and Sensitivity Analysis of Reactive Distillation Units Using Collocation Models, *Ind. Eng. Chem Res.*, 40(7), 1673-1685.

Shimoyama Y., Iwai Y., Seok Jin B., Hirayama T. y Arai Y., 2007, Measurement and Correlation of Vapor-Liquid Equilibria for Methanol + Methyl Laurate and Methanol + Methyl Myristate Systems Near Critical Temperature of Methanol, *Fluid Phase Equilib.*, 257(2), 217-222.

Shimoyama Y., Abeta T. e Iwai Y., 2008, Prediction of Vapor-Liquid Equilibria for Supercritical Alcohol + Fatty Acid Ester Systems by SRK Equation of State with Wong-Sandler Mixing Rule Based on COSMO Theory, *J. Supercrit. Fluid.*, 46(1), 4-9.

Shimoyama Y., Abeta T., Zhao L. e Iwai Y., 2009, Measurement and Calculation of Vapor-Liquid Equilibria for Methanol + Glycerol and Ethanol + Glycerol Systems at 493-573 K, *Fluid Phase Equilibr.*, 284(1), 64-69.

Smith J.M., Van Ness H.C. y Abbott M.M., Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics, 6th ed., McGraw-Hill, U.S.A., 2001.

Sotudeh N. y Shahraki B.H., 2007, A Method for the Design of Divided Wall Columns, *Chem. Eng. Technol.*, 30(9), 1284-1291.

Stichlmair J. y Frey Th., 2001, Mixed-Integer Nonlinear Programming Optimization of Reactive Distillation Processes, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 40(25), 5978-5982.

Stupin W.J. y Lockhart F.J., 1972, Thermally Coupled Distillation – A Case History, *Chem. Eng. Progr.*, 68(10), 71-72.

Suhl U.H. y Suhl L.M., 1990, Computing Sparse LU Factorizations for Large-Scale Linear Programming Bases, *ORSA J. Comput.*, 2, 325-335.

Sundmacher K. y Kienle A. (Ed.), Reactive Distillation: Status and Future Directions, Wiley-VCH, Alemania, 2003.

Tan K.T., Lee K.T. y Mohamed A.R., 2010, A Glycerol-Free Process to Produce Biodiesel by Supercritical Methyl Acetate Technology: An Optimization Study Via Response Surface Methodology, *Bioresource Technol.*, 101(3), 965-969.

Taylor R y Krishna R., 2000, Modelling Reactive Distillation, *Chem. Eng. Sci.*, 55(22), 5183-5229.

Tedder D.W. y Rudd D.F., 1978, Parametric Studies in Industrial Distillation: Part I. Design Comparisons, *AIChE J.*, 24(2), 303-315.

Teoría del Pico de Hubbert, en Wikipedia en Español, es.wikipedia.org.

Triantafyllou C. y Smith R., 1992, The Design and Optimization of Fully Thermally Coupled Distillation Columns, *Trans. Inst. Chem. Eng.*, 70A, 118-132.

Tung S.T. y Yu C.C., 2007, Effects of Relative Volatility Ranking to the Design of Reactive Distillation, *AIChE Journal*, 53(5), 1278-1297.

Turton R., Bailey R.C., Whiting W.B. y Shaeiwitz J.A., Analysis, Synthesis, and Design of Chemical Processes, Prentice Hall, U.S.A., 1998.

Turton R., Bailey R.C., Whiting W.B. y Shaeiwitz J.A., Analysis, Synthesis, and Design of Chemical Processes, 3rd. ed., Prentice Hall, U.S.A., 2009.

U.S. Environmental Protection Agency, Draft Technical Report: A Comprehensive Analysis of Biodiesel Impacts on Exhaust Emissions, U.S.A., 2002.

Vaca M., Jiménez-Gutiérrez A. y Monroy-Loperena R., 2007, Design of Petlyuk Distillation Columns Aided with Collocation Techniques, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 46(16), 5365.

Vicente G., Martínez M. y Aracil J, 2004, Integrated Biodiesel Production: A Comparison of Different Homogeneous Catalysts Systems, *Biores. Technol.*, 92(3), 297-305.

Wang S.J., Wong D.S.H. y Yu S.W., 2008, Design and Control of Transesterification Reactive Distillation with Thermal Coupling, *Comput. Chem. Eng.*, 32(12), 3030-3037.

Warabi Y., Kusdiana D. y Saka S., 2004, Reactivity of Triglycerides and Fatty Acids of Rapeseed Oil in Supercritical Alcohols, *Bioresource Technol.*, 91(3), 283-287.

Xin J., Imahara H. y Saka S., 2008, Oxidation Stability of Biodiesel Fuel as Prepared By Supercritical Methanol, *Fuel*, 87(10), 1807-1813.

Yin J.Z., Xiao M. y Song J.B., 2008, Biodiesel from Soybean Oil in Supercritical Methanol with Co-Solvent, *Energ. Conversi. Manage.*, 49(5), 908-912.

Apéndice A

Factores para el Cálculo de Costos de Equipo

En el Capítulo 3 se ha presentado el método de Guthrie para el cálculo de costos de equipo. Los factores necesarios para efectuar dichos cálculos se presentan en este Apéndice para los equipos considerados en el proceso bajo análisis. La información aquí presentada se puede obtener para otro tipo de equipos en Turton *et.al.* (1998).

A.1. Intercambiadores de calor.

En el caso de los intercambiadores de calor, el cálculo del costo base se lleva a cabo por medio de la ecuación 3.17. Los parámetros necesarios, así como los valores límite para el parámetro de capacidad se muestran en la Tabla A.1 para algunos tipos de intercambiadores de calor.

Tabla A.1. Factores para el cálculo del costo base de intercambiadores de calor.

Tipo de intercambiador	K_1	K_2	K_3	A_{\min} (m ²)	A_{\max} (m ²)
Doble tubo	3.0238	0.0603	0.0000	0.2	10
Tubos y coraza	3.2138	0.2688	0.07961	4	900
Cabezal flotante	3.4338	0.1445	0.10790	10	900
Kettle	3.5638	0.1906	0.11070	10	100

Los factores para el cálculo del F_p de acuerdo con la ecuación 3.17 se presentan en la Tabla A.2, junto con los factores de módulo desnudo.

Tabla A.2. Factores para el cálculo de F_p y factores de módulo desnudo para intercambiadores de calor.

Tipo de intercambiador	C_1	C_2	C_3	B_1	B_2
Doble tubo	6.4945	-6.6786	1.7442	0.74	1.21
Tubos y coraza	-0.06499	0.05025	0.01474	1.80	1.50
Cabezal flotante	-0.06499	0.05025	0.01474	1.80	1.50
Rehervidor Kettle	-0.06499	0.05025	0.01474	1.80	1.50

En el caso de los intercambiadores de doble tubo, los factores de presión están dados para un rango de $100 < P < 300$ barg. En el caso de que el rango sea $40 < P < 100$ se debe emplear $C_1 = 0.6209$, $C_2 = -0.9274$, $C_3 = 0.3369$, y para $P < 40$ barg, $C_1 = C_2 = C_3 = 0$. Para el caso de los intercambiadores de tubo y coraza, cabezal flotante y kettle, los factores de presión están dados para el caso en que la presión en la coraza, o en los tubos y la coraza, es mayor a 10 barg. Cuando solo la presión en los tubos es mayor a dicho valor, se debe emplear $C_1 = -0.04139$, $C_2 = 0.04139$, $C_3 = 0$.

En la Tabla A.3 se muestran los factores de material, F_M . El simbolismo empleado para los diferentes materiales es: acero al carbón (AC), cobre (Cu), acero inoxidable (AI), níquel (Ni) y titanio (Ti).

Tabla A.3. Factores de material para intercambiadores de calor.

Coraza	AC	AC	Cu	AC	AI	AC	Ni	AC	Ti
Tubo	AC	Cu	Cu	AI	AI	Ni	Ni	Ti	Ti
	F_M								
	1.00	1.25	1.60	1.70	3.00	2.80	3.80	7.20	12.00

En la Tabla A.3 solo se muestra un valor de F_M . Esto se debe a que el factor de material para todos los tipos de intercambiador aquí considerados es el mismo.

A.2. Recipientes de proceso e internos.

Los factores necesarios para el cálculo del costo base de recipientes de proceso se presentan en las Tablas A.4 y A.5 para recipientes verticales y horizontales, respectivamente. La presión máxima de operación es de 400 barg. Dado que F_p se calcula a partir de la presión de operación del recipiente, de acuerdo con la ecuación 3.19, no son necesarios factores para su determinación.

Los factores de módulo desnudo de los recipientes de proceso dependen básicamente de su orientación, tal como se muestra en la Tabla A.6. En la Tabla A.7, por otra parte, se muestran los factores de material para recipientes de proceso.

En el caso de los platos de las columnas de destilación, el cálculo del costo de módulo desnudo requiere de un factor que depende del número de platos, como se puede observar en la ecuación 3.21. En la Tabla A.8 se presentan dichos factores.

Tabla A.4. Factores para el cálculo del costo base de recipientes verticales.

Diámetro (m)	K_1	K_2	K_3	H_{\min} (m)	H_{\max} (m)
0.3	3.3392	0.5538	0.2851	1.2	16
0.5	3.4746	0.5893	0.2053	1.5	20
1.0	3.6237	0.5262	0.2146	2.5	30
1.5	3.7559	0.6361	0.1069	3.0	41
2.0	3.9484	0.4623	0.1717	4.0	45
2.5	4.0547	0.4620	0.1558	5.0	50
3.0	4.1110	0.6094	0.0490	6.0	50
4.0	4.3919	0.2859	0.1842	7.0	50

Tabla A.5. Factores para el cálculo del costo base de recipientes horizontales.

Diámetro (m)	K ₁	K ₂	K ₃	L _{min} (m)	L _{max} (m)
0.3	2.9202	0.5056	0.1261	1.0	20
0.5	3.1032	0.5782	0.0632	1.5	25
1.0	3.3592	0.5905	0.1106	2.2	30
1.5	3.4204	0.8141	-0.0046	3.5	36
2.0	3.7599	0.3683	0.1954	4.5	40
2.5	3.6780	0.7120	0.0430	5.5	42
3.0	3.7718	0.7159	0.0470	6.5	50
4.0	4.1551	0.2238	0.2499	8.0	52

Tabla A.6. Factores de módulo desnudo para recipientes de proceso.

Orientación	B ₁	B ₂
Horizontal	1.62	1.47
Vertical	2.50	1.72

Tabla A.7. Factores de material para recipientes de proceso.

Material	F _M
Acero al carbón	1.0
Acero inoxidable revestido	2.5
Acero inoxidable	4.0
Níquel revestido	4.5
Níquel	9.8
Titanio revestido	4.9
Titanio	10.6

Tabla A.8. Factores de cantidad para platos perforados.

Número de platos	F_q
1	3.0
4	2.5
7	2.0
10	1.5
>20	1.0

En la Tabla A.9 se muestran los factores de material correspondientes a platos perforados.

Tabla A.9. Factores de material para platos perforados.

Material	F_M
Acero al carbón	1.2
Acero inoxidable	2.0
Aleación de níquel	5.0

A.3. Bombas.

Los factores necesarios para el cálculo del costo base de bombas se presentan en la Tabla A.10. El parámetro de capacidad es el trabajo de flecha, W_s . En la Tabla A.11 se muestran los factores para el cálculo de F_p , el cual se lleva a cabo utilizando la ecuación 3.18. Asimismo, la Tabla A.11 presenta también los factores para el cálculo del costo de módulo desnudo. Los factores de material para bombas se presentan en la Tabla A.12, donde HC es hierro colado y AC es acero colado.

A.4. Equipo de recuperación de potencia.

En la Tabla A.13 se muestran los factores necesarios para el cálculo del costo base de este tipo de equipos.

Tabla A.10. Factores para el cálculo del costo base de bombas.

Tipo de bomba	K_1	K_2	K_3	$W_{s,min}$ (kW)	$W_{s,max}$ (kW)	P_{max} (barg)
Reciprocante	3.9412	0.4170	0.09141	0.01	280	1200
Desplazamiento Positivo	3.6949	0.3590	0.05577	0.01	140	350
Centrífuga	3.5793	0.3208	0.02850	0.01	250	350

Tabla A.11. Factores para el cálculo de F_p y factores de módulo desnudo para bombas.

Tipo de bomba	C_1	C_2	C_3	B_1	B_2
Reciprocante	0.3120	0.6320	0.0560	1.80	1.51
Desplazamiento positivo	0.0231	0.7154	0.2615	1.80	1.51
Centrífuga	0.1682	0.3477	0.4841	1.80	1.51

Tabla A.12. Factores de material para bombas.

Tipo de bomba	F_M					
	HC	AC	Aleación Cu	AI	Aleación Ni	Ti
Acero al carbón	1.0	1.4	1.3	1.9	3.5	5.7
Acero inoxidable	1.0	1.4	1.3	2.0	4.0	9.0
Aleación de níquel	1.0	1.8	-	2.4	5.0	-

Tabla A.13. Factores para el cálculo del costo base de equipo de recuperación de potencia.

Tipo de equipo	K_1	K_2	K_3	$W_{s,min}$ (kW)	$W_{s,max}$ (kW)
Turbina axial de gas	3.5137	0.5888	0.0000	100	4000
Expansor radial de gas o líquido	3.1143	0.6923	0.0000	100	1500

El factor de módulo desnudo, F_{BM} , para equipo de recuperación de potencia se muestra en la Tabla A.14 para diferentes materiales de construcción.

Tabla A.14. Factor de módulo desnudo para equipo de recuperación de potencia.

Tipo de equipo	F_{BM}		
	AC	AI	Aleación Ni
Turbina axial de gas	3.5	6.0	8.0
Expansor radial de gas o líquido	3.0	5.0	6.0

Apéndice B

Ajuste de propiedades físicas

B.1. Introducción.

Como se ha mencionado en el Capítulo 5, los datos de una gran cantidad de propiedades físicas para los componentes de la mezcla analizada se han ajustado a diversos tipos de curvas, con el fin de facilitar la convergencia del sistema de ecuaciones en GAMS[®]. Dado que la presión en el proceso se mantiene prácticamente constante, se ha considerado que las propiedades varían solamente con la temperatura. Los valores para las propiedades físicas se obtuvieron por medio de la herramienta de análisis de propiedades de Aspen One[®], mientras que los ajustes de dichos datos se hicieron por medio de la herramienta *cftool* de MATLAB[®] Versión 7.6. Los ajustes se han realizado de manera que sea posible representar la propiedad con el menor error posible pero manteniendo el número de parámetros necesarios bajo. Dependiendo de la dificultad del ajuste, se ha buscado que el valor R^2 sea superior a 0.95, con un mínimo de 40 datos calculados de propiedad vs temperatura. Un número de puntos mayor al orden del polinomio de ajuste ayuda a obtener una mayor precisión de la curva ajustada (Nakamura, 1992). Así pues, se espera que el número de constantes usadas sea estadísticamente significativo, es decir, el número de constantes o parámetros debe ser tal que una reducción en el mismo disminuya drásticamente la exactitud del ajuste (representada por el valor R^2), mientras que un incremento en el número de parámetros no mejore de manera importante dicha exactitud. En este Apéndice se presentarán los diferentes tipos de curvas empleados, así como los parámetros obtenidos en el ajuste.

B.2. Tipos de curvas.

Uno de los tipos más sencillos de ajuste considerados fueron polinomios de orden n , cuya ecuación tiene la siguiente forma general:

$$Pf_i = \sum_{k=0}^n A_{k,i} T^k \quad (\text{B.1})$$

siendo Pf_i la propiedad física a calcular, T la temperatura y $A_{k,i}$ los parámetros por medio de los cuales se logró el mejor ajuste. Ahora bien, en ciertos casos no fue posible obtener ajustes a polinomios, por lo cual fue necesario recurrir a ajustes de mayor complejidad. Uno de estos ajustes corresponde a curvas de tipo Fourier, cuya ecuación general es de la forma:

$$Pf_i = \sum_{k=0}^n A_{k,i} \cos(kT\omega) + \sum_{k=0}^n B_{k,i} \text{sen}(kT\omega) \quad (\text{B.2})$$

Donde $A_{k,i}$ y $B_{k,i}$ son los valores de los parámetros ajustables y ω es la frecuencia, la cual es también un parámetro del ajuste. Un tercer tipo de curva empleada es la curva Gaussiana, la cual tiene una ecuación con la siguiente forma general:

$$Pf_i = \sum_{k=1}^n A_{k,i} \exp \left[- \left(\frac{T - B_{k,i}}{C_{k,i}} \right)^2 \right] \quad (\text{B.3})$$

Siendo $A_{k,i}$, $B_{k,i}$ y $C_{k,i}$ los parámetros ajustables. Otro tipo de ajuste utilizado corresponde a una curva potencial, cuya ecuación es de la forma:

$$Pf_i = A_{1,i} T^{A_{2,i}} \quad (\text{B.4})$$

También se han utilizado ajustes del tipo exponencial, el cual tiene la forma siguiente:

$$Pf_i = A_{1,i} \exp(A_{2,i} T) + A_{3,i} \exp(A_{4,i} T) \quad (\text{B.5})$$

B.3. Parámetros ajustables.

En esta sección se presentarán las propiedades físicas cuyos valores de ajustaron a curvas, así como los valores de los parámetros para cada una de ellas. La primer propiedad para la cual se efectuó el ajuste fue la presión de vapor (P^{sat}). Los valores de los parámetros correspondientes se presentan en la Tabla B.1. En este caso, debido a que los valores de presión de vapor son muy altos para algunos de los componentes de la mezcla, el valor de temperatura se divide entre diez, es decir:

$$P_i^{sat} = A_{1,i} \left(\frac{T}{10} \right)^{A_{2,i}} \quad (B.6)$$

Tabla B.1. Parámetros ajustables para el cálculo de la presión de vapor (T en °C y P^{sat} en Pa).

Componente	MEOH	H2O	GLI	MEOL	OLAC
Tipo de curva	Potencial	Potencial	Potencial	Potencial	Potencial
$A_{1,i}$	144.59	17.273	9×10^{-7}	2×10^{-8}	5×10^{-10}
$A_{2,i}$	3.4320	3.8163	7.5276	8.3370	9.2167

Tabla B.2. Parámetros ajustables para el cálculo del coeficiente de fugacidad en fase líquida (T en °C).

Componente	MEOH	H2O	GLI	MEOL	OLAC
Tipo de curva	Gaussiana	Potencial	Potencial	Potencial	Potencial
$A_{1,i}$	2.731	0.0168	5×10^{-6}	1×10^{-6}	2×10^{-7}
$A_{2,i}$	0.9212	3.6729	7.4564	8.1629	9.0408
$B_{1,i}$	395.7	-	-	-	-
$B_{2,i}$	291.7	-	-	-	-
$C_{1,i}$	55.83	-	-	-	-
$C_{2,i}$	113.3	-	-	-	-

Los parámetros para el cálculo del coeficiente de fugacidad en fase líquida (ϕ^{liq}) y en fase vapor (ϕ^{vap}) se presentan en la Tabla B.2 y B.3, respectivamente. En el caso de las curvas potenciales para el cálculo de ϕ^{liq} , la temperatura se debe dividir entre cien, es decir:

$$\phi_i^{liq} = A_{1,i} \left(\frac{T}{100} \right)^{A_{2,i}} \quad (B.7)$$

Tabla B.3. Parámetros ajustables para el cálculo del coeficiente de fugacidad en fase vapor (T en °C).

Componente	MEOH	H2O	GLI	MEOL	OLAC
Tipo de curva	Gaussiana	Fourier	Polinomio	Polinomio	Polinomio
$A_{0,i}$	-	0.7857	0.8736	0.8763	0.8770
$A_{1,i}$	0.747	0.05174	-0.0001	-6×10^{-5}	-6×10^{-5}
$A_{2,i}$	0.6908	0.006424	-4×10^{-7}	-4×10^{-7}	-3×10^{-7}
$A_{3,i}$	0.6987	0.00476	-	-	-
$B_{1,i}$	-41.9	0.01369	-	-	-
$B_{2,i}$	321.7	-0.008759	-	-	-
$B_{3,i}$	132.2	0.00476	-	-	-
$C_{1,i}$	104.6	-	-	-	-
$C_{2,i}$	99.98	-	-	-	-
$C_{3,i}$	131.3	-	-	-	-
ω	-	0.02108	-	-	-

En la Tabla B.4 se muestran los parámetros usados para el cálculo del coeficiente de fugacidad en la saturación (ϕ^{sat}). Si se observan los datos se observa que, para el rango de temperaturas en que se encuentra el proceso, el valor de ϕ^{sat} se mantiene prácticamente constante e igual a uno para el glicerol, el metil oleato y el ácido oléico, debido a que dichos componentes se encuentran lejos de su punto de burbuja, por lo cual tenderán a mantenerse en la fase líquida.

Tabla B.4. Parámetros ajustables para el cálculo del coeficiente de fugacidad en saturación (T en °C).

Componente	MEOH	H2O	GLI	MEOL	OLAC
Tipo de curva	Fourier	Fourier	Exponencial	Exponencial	Exponencial
$A_{0,i}$	0.8559	0.8993	-	-	-
$A_{1,i}$	0.1956	0.03081	-3×10^{-7}	-3.32×10^{-8}	-5.26×10^{-9}
$A_{2,i}$	-0.05182	0.03313	0.03149	0.03501	0.03863
$A_{3,i}$	-	0.008121	1	1	1
$A_{4,i}$	-	-	1.42×10^{-7}	1.83×10^{-8}	5.05×10^{-9}
$B_{1,i}$	0.04404	0.1144	-	-	-
$B_{2,i}$	-0.02947	0.01023	-	-	-
$B_{3,i}$	-	-0.009803	-	-	-
ω	0.01128	0.01269	-	-	-

Tabla B.5. Parámetros ajustables para el cálculo del factor de Poynting (T en °C).

Componente	MEOH	H2O	GLI	MEOL	OLAC
Tipo de curva	Polinomio	Polinomio	Polinomio	Polinomio	Polinomio
$A_{0,i}$	0.9974	1.0429	1.2377	2.6758	2.5211
$A_{1,i}$	0.0022	9×10^{-5}	-0.0006	-0.0048	-0.0044
$A_{2,i}$	-1×10^{-5}	-8×10^{-7}	-8×10^{-7}	-8×10^{-6}	-7×10^{-6}

Los parámetros empleados para el cálculo del factor de Poynting se presentan en la Tabla B.5. En la Tabla B.6, por otra parte, se muestran los parámetros usados para el cálculo de la entalpía de vaporización, λ . Finalmente, los parámetros requeridos para efectuar el cálculo de la entalpía en fase líquida y en fase vapor se encuentran en la Tabla B.7 y B.8, respectivamente. Tanto la entalpía de vaporización como la entalpía en fase líquida y vapor

son propiedades necesarias para el cálculo del consumo de calor del sistema por medio del balance de energía.

Tabla B.6. Parámetros ajustables para el cálculo de la entalpía de vaporización (T en °C y λ en kJ/kmol).

Componente	MEOH	H2O	GLI	MEOL	OLAC
Tipo de curva	Polinomio	Polinomio	Polinomio	Polinomio	Polinomio
A _{0,i}	-141126	456837	91593	113957	144729
A _{1,i}	1091.5	-3134.6	54.27	25.585	-5.8112
A _{2,i}	-1.7042	7.9958	-0.1935	-0.1665	-0.1362
A _{3,i}	-	-0.007	-	-	-

Tabla B.7. Parámetros ajustables para el cálculo de la entalpía en fase líquida (T en °C, h^{liq} en kJ/kmol).

Componente	MEOH	H2O	GLI	MEOL	OLAC
Tipo de curva	Fourier	Polinomio	Polinomio	Polinomio	Polinomio
A _{0,i}	-217800	-295491	-710333	-832256	-921338
A _{1,i}	-5149	5.2964	95.046	183.74	169.2
A _{2,i}	-5446	0.0965	0.1652	0.5913	0.5789
A _{3,i}	-1667	-	-	-	-
A _{4,i}	-1931	-	-	-	-
A _{5,i}	-1031	-	-	-	-
B _{1,i}	-15190	-	-	-	-
B _{2,i}	-2769	-	-	-	-
B _{3,i}	-812.8	-	-	-	-
B _{4,i}	-740.5	-	-	-	-
B _{5,i}	801.8	-	-	-	-
ω	0.02002	-	-	-	-

Tabla B.8. Parámetros ajustables para el cálculo de la entalpía en fase vapor (T en °C, h^{vap} en kJ/kmol).

Componente	MEOH	H2O	GLI	MEOL	OLAC
Tipo de curva	Fourier	Fourier	Polinomio	Polinomio	Polinomio
$A_{0,i}$	-195900	-240200	-603048	-718372	-796181
$A_{1,i}$	-9846	-5543	35.511	143.26	127.68
$A_{2,i}$	3658	1133	0.1089	0.4979	0.4789
$A_{3,i}$	-285.6	169.7	-	-	-
$A_{4,i}$	-230.1	-	-	-	-
$B_{1,i}$	-2103	1881	-	-	-
$B_{2,i}$	1641	650.7	-	-	-
$B_{3,i}$	-2060	-796.6	-	-	-
$B_{4,i}$	861.3	-	-	-	-
ω	0.01534	0.01587	-	-	-

Apéndice C

El resolvidor CONOPT

GAMS[®] ofrece una amplia variedad de alternativas para obtener la solución de un problema de optimización dado. Algunos de los resolvidores disponibles son CONOPT, MINOS, SNOPT, MILES, LINGO, entre otros. Cada uno de ellos tiene un algoritmo propio para dar solución a distintos tipos de problemas. En particular, los tres primeros resolvidores (CONOPT, MINOS, SNOPT) son algoritmos desarrollados para problemas de programación no lineal (NLP). En este trabajo se ha empleado CONOPT para resolver el problema de diseño y optimización de los sistemas reactivos térmicamente acoplados, por lo cual en este Apéndice se presentará una breve explicación de algunas características de CONOPT, así como el algoritmo de solución que emplea.

C.1. Características de CONOPT.

CONOPT es un algoritmo basado en el algoritmo GRG (Generalized Reduced Gradient – Gradiente Reducido Generalizado) propuesto originalmente por Abadie y Carpentier (1969). Se emplea para resolver problemas de programación lineal expresados como:

$$\begin{aligned}
 &\min \text{ or } \max && f(x) \\
 &s.t. && g(x) = b \\
 &&& lo < x < up
 \end{aligned}
 \tag{C.1}$$

Donde $f(x)$ es la función objetivo, $g(x)$ son las funciones no lineales, diferenciables que junto con $f(x)$ definen el modelo, y lo y up son los vectores con los límites inferiores y superiores, respectivamente. El modelo puede también contener restricciones en forma de

desigualdades, puesto que estas son convertidas en igualdades por medio de la adición de variables artificiales apropiadas.

El resolutor CONOPT resulta muy apropiado para modelos con restricciones altamente no lineales. Asimismo, posee un método rápido para encontrar una primera solución factible, lo cual lo convierte en un resolutor adecuado para modelos con pocos grados de libertad. Por otra parte, CONOPT puede emplear segundas derivadas, con lo cual es posible acelerar la solución en modelos donde el número de variables es mucho mayor que el número de restricciones.

CONOPT se ayuda de un paso de preprocesamiento para resolver las ecuaciones y variables recursivas, eliminándolas del modelo. Esto es especialmente útil para modelos en los cuales las ecuaciones pueden resolverse una a una. Asimismo, las variables intermedias empleadas para definir la función objetivo se eliminan del modelo y las restricciones se convierten en parte de la función objetivo.

Es importante establecer que CONOPT ha sido diseñado para resolver modelos con funciones diferenciables. Sin embargo, también se puede utilizar para encontrar solución en modelos que contienen funciones no diferenciables (*e.g.* max, min, abs). Este tipo de modelos se denominan DNLP. Sin embargo, es poco recomendable utilizar modelos DNLP puesto que normalmente ocasionan convergencia muy lenta o imposibilidad para lograr alcanzar un punto óptimo. Así pues, lo recomendable en estos casos es reformular el modelo DNLP para convertirlo a un modelo NLP equivalente.

C.2. El algoritmo CONOPT.

En esta sección se discutirá el procedimiento seguido por CONOPT para encontrar la solución del problema establecido en (C.1). Se recuerda que el algoritmo CONOPT está basado en el algoritmo GRG, para el cual los pasos clave son los siguientes:

1. Inicializar y encontrar una solución factible.
2. Calcular el Jacobiano de las restricciones, J .
3. Seleccionar un conjunto de n variables básicas, x_b , de manera que B , la sub-matriz de la columna de variables básicas en J , sea no singular. Factorizar B . Las variables restantes, x_n , se denominan no básicas.
4. Resolver $B^T u = df/dx_b$ para los multiplicadores u .
5. Calcular el gradiente reducido, $r = df/dx - J^T u$. r será, por definición, igual a cero para las variables básicas.
6. Si el valor de r proyectado en los límites es pequeño, entonces parar. El punto actual se encuentra cerca al óptimo.
7. Seleccionar el conjunto de variables superbásicas, x_s , como un subconjunto de las variables no básicas que pueden modificarse, y establecer una dirección de búsqueda, d_s , para las variables superbásicas. Dicha selección se hace en base a r_s y posiblemente también en base a información de segundo orden.
8. Efectuar una búsqueda a lo largo de la dirección d . Para cada paso, x_s se cambia en la dirección d_s , mientras que x_b se ajusta subsecuentemente para satisfacer $g(x_b, x_s) = b$ en un proceso de tipo pseudo-Newton, usando la sub-matriz factorizada B del paso 3.
9. Regresar al paso 2.

En las siguientes sub-secciones se describirán brevemente los pasos anteriores.

C.2.1. Inicialización.

Al iniciar el algoritmo, CONOPT toma los valores iniciales establecidos por el usuario dentro del listado del programa. Esto se conoce como iteración 0. Posteriormente se lleva a cabo el paso de preprocesamiento (iteración 1), en el cual las variables y restricciones pre-trianguulares (es decir, aquellas que pueden resolverse *a priori*) son resueltas; mientras que las variables y restricciones post-trianguulares (es decir, aquellas que pueden ser factibles debido a que contienen una variable libre con un coeficiente constante) son excluidas de la

búsqueda de una solución factible. Una vez que se conocen las variables y restricciones pre-trianguulares, CONOPT busca resolver las ecuaciones que tienen una, y solo una, variable libre. Al resolver esa ecuación, la variable queda fija, por lo cual se saca del modelo y, por lo tanto, se tiene una ecuación y una variable menos a considerar durante la optimización. Este procedimiento se repite hasta que no quedan más ecuaciones con una sola variable libre. En el caso de las variables y restricciones post-trianguulares, el pre-procesamiento consiste en el desplazamiento del mayor número posible de no-linealidades de las restricciones hacia la función objetivo, buscando las ecuaciones en las cuales aparece una variable libre en forma lineal, resolviendo para dicha variable y eliminando esa ecuación del modelo.

El siguiente paso es el escalamiento (iteración 2). En esta parte del proceso se busca que las variables y restricciones del modelo se encuentren en un mismo rango numérico, facilitando así la solución.

C.2.2. Búsqueda de una solución factible.

Es recomendable conocer una solución inicial factible, es decir, que satisfaga todas las restricciones, para ayudar al algoritmo a encontrar un punto óptimo, sin embargo esto no es siempre posible. Cuando este es el caso, CONOPT debe encontrar un punto inicial factible. Lo anterior se lleva a cabo siguiente dos métodos: primero se prueba con el método conocido como Fase 0, si esta falla se prueba con Fase 1 y 2.

En la fase 0, CONOPT selecciona un subconjunto de m variables básicas las cuales han de manipularse. El resto de las variables permanecen fijas. Posteriormente el sistema es resuelto empleando el método de Newton. Es posible que no se logre encontrar una solución factible, y sea necesario buscar otro conjunto de variables básicas o incluso eliminar temporalmente del modelo algunas ecuaciones con altas posibilidades de ser infactibles o con no linealidades muy grandes (ecuaciones “difíciles”). La fase 0 termina cuando todas las ecuaciones, excepto algunas difíciles, son factibles dentro de cierta

tolerancia. Si no hay ecuaciones difíciles, entonces se ha encontrado una solución factible y CONOPT pasará a las fases 3 y 4. De otra manera, se procede a las fases 1 y 2 con el fin de encontrar soluciones factibles para las ecuaciones difíciles. Una manera de incrementar la posibilidad de encontrar soluciones factibles en la fase 0 es por medio de la alimentación de valores iniciales razonables para tantas variables como sea posible.

En las fases 1 y 2 se eliminan las infactibilidades restantes del modelo, usando el siguiente procedimiento: se agregan variables artificiales a las ecuaciones infactibles, minimizando la suma de dichas variables artificiales; buscando siempre que las restricciones que ya son factibles continúen siéndolo. Esto se lleva a cabo con un algoritmo GRG convencional. Cuando el valor de una de las variables artificiales se hace cero, la ecuación con la cual se encuentra asociada se hace factible, y la variable artificial se elimina de la función objetivo auxiliar.

C.2.3. Optimización.

El procedimiento de optimización como tal comienza en el paso 2 del algoritmo presentado con anterioridad. Un aspecto importante en la selección de variables básica es que la matriz básica debe estar bien condicionada, es decir que debe estar dada de tal forma que pequeños cambios en los valores numéricos no cambien la solución demasiado. La etapa de factorización (paso 3) se lleva a cabo usando un método de factorización dispersa LU similar al descrito por Suhl y Suhl (1990), factorizando la base por medio de una selección de pivote del tipo Markowitz. Las operaciones matriciales en los pasos 4 y 5 también se llevan a cabo de manera dispersa.

El paso 7 (selección de la dirección de búsqueda) tiene algunas variantes, dependiendo del grado de no linealidad local del modelo. Si el modelo aparenta ser cuasi lineal en la región en la cual se está llevando a cabo la optimización, entonces las derivadas (el Jacobiano) no es calculado en cada iteración, la factorización base se va actualizando empleando técnicas de programación lineal descritas por Reid (1982). La dirección de búsqueda se determina

sin emplear información de segundo orden, y el tamaño de paso inicial se estima como el tamaño de paso para el cual la primera variable alcanza un valor frontera. A estas iteraciones cuasi lineales se les conoce como Modo Lineal. El Modo Lineal es identificado por CONOPT como fase 1 si el modelo es infactible (la función objetivo es la suma de las infactibilidades) y como fase 3 si el modelo es factible (la función a optimizar es la función objetivo real).

Existen problemas en los cuales las restricciones y/o la función objetivo aparentan una mayor no linealidad. En estos casos CONOPT seguirá los pasos 2 al 9 del algoritmo GRG con algunas variaciones. En el paso 2, el Jacobiano debe recalcularse en cada iteración puesto que las no linealidades implican que las derivadas estarán cambiando. El conjunto de variables básicas normalmente es el mismo. En el paso 7 CONOPT emplea el algoritmo BFGS para estimar la información de segundo orden y determinar las direcciones de búsqueda. En el paso 8 es común que se requiera más de un paso en la búsqueda. Este Modo No-Lineal es identificado por CONOPT como fase 2 si el modelo es infactible y como fase 4 si el modelo es factible.

Se ha presentado una descripción breve del algoritmo empleado por CONOPT para resolver problemas no-lineales. Si el algoritmo concluye exitosamente, CONOPT presentará una solución óptima al problema establecido por el usuario. Existen diversas opciones para mejorar la convergencia y ayudar al resolvidor a encontrar una solución óptima. Algunas de estas opciones son generales de GAMS[®], mientras que otras son particulares del resolvidor. No se explicarán aquí, pero pueden ser encontradas en los manuales de GAMS[®]. Así mismo, más información acerca de CONOPT puede encontrarse en el trabajo de Drud (1985, 1992).

Apéndice D

Nomenclatura Usada en los Programas

En este Apéndice se presentarán la nomenclatura empleada dentro de los programas escritos para la solución del problema de diseño y optimización de la columna Petlyuk reactiva (o columna de pared divisoria reactiva); así como para la secuencia térmicamente acoplada directa reactiva. Dichos programas se incluyen en el CD-ROM y han sido escritos en GAMS® V.2.0, usando el resolutor CONOPT para encontrar una solución al problema de programación no lineal (NLP) que representa a los sistemas reactivos térmicamente acoplados.

D.1. Columna Petlyuk Reactiva.

$F_{diminr}(i)$ = Flujo molar del componente i en el domo de la sección no reactiva [kmol/h]

$F_{biminr}(i)$ = Flujo molar del componente i en el fondo de la sección no reactiva [kmol/h]

$F_{dimins}(i)$ = Flujo molar del componente i en el domo de la sección reactiva [kmol/h]

$F_{bimins}(i)$ = Flujo molar del componente i en el fondo de la sección reactiva [kmol/h]

D = Flujo molar total en el domo de la columna principal [kmol/h]

B = Flujo molar total en el fondo de la columna principal [kmol/h]

S = Flujo molar total en la corriente lateral de la columna principal [kmol/h]

$x_d(i)$ = Composición en fase líquida del componente i en el domo de la columna principal

$x_b(i)$ = Composición en fase líquida del componente i en el fondo de la columna principal

$x_s(i)$ = Composición en fase líquida del componente i en la corriente lateral de la columna principal

$FL1(i)$ = Flujo molar del componente i en la corriente de interconexión FL1 [kmol/h]

$FV2(i)$ = Flujo molar del componente i en la corriente de interconexión FV2 [kmol/h]

$FL1T$ = Flujo molar total de la corriente de interconexión FL1 [kmol/h]

$FV2T$ = Flujo molar total de la corriente de interconexión FV2 [kmol/h]

$x_{FL1}(i)$ = Composición en fase líquida del componente i en la corriente de interconexión FL1

$x_{FL2}(i)$ = Composición en fase líquida del componente i en la corriente de interconexión FL2

$y_{FV1}(i)$ = Composición en fase vapor del componente i en la corriente de interconexión FV1

$y_{FV2}(i)$ = Composición en fase vapor del componente i en la corriente de interconexión FV2

$p_{fp}(i)$ = Flujo molar del componente i en la pseudo-corriente de alimentación al prefraccionador [kmol/h]

$p_{zp}(i)$ = Composición del componente i en la pseudo-corriente de alimentación al prefraccionador

p_{fpT} = Flujo molar total en la pseudo-corriente de alimentación al prefraccionador [kmol/h]

f_{part} = Factor de partición de flujos en el prefraccionador

$FV1T$ = Flujo molar total de la corriente de interconexión FV1 [kmol/h]

$FL2T$ = Flujo molar total de la corriente de interconexión FL2 [kmol/h]

$P_{satd}(i)$ = Presión de vapor del componente i en el domo del prefraccionador [Pa]

$P_{satb}(i)$ = Presión de vapor del componente i en el fondo del prefraccionador [Pa]

T_d = Temperatura en el domo del prefraccionador [°C]

T_b = Temperatura en el fondo del prefraccionador [°C]

$\tau_{ud}(i,j)$ = Parámetro τ para el par $i-j$ en el domo del prefraccionador

$\tau_{ub}(i,j)$ = Parámetro τ para el par $i-j$ en el fondo del prefraccionador

$G_d(i,j)$ = Parámetro G para el par $i-j$ en el domo del prefraccionador

$G_b(i,j)$ = Parámetro G para el par $i-j$ en el fondo del prefraccionador

Suma1d(i) = Auxiliar para el cálculo del coeficiente de actividad del componente i en el domo del prefraccionador

Suma2d(i) = Auxiliar para el cálculo del coeficiente de actividad del componente i en el domo del prefraccionador

Suma1b(i) = Auxiliar para el cálculo del coeficiente de actividad del componente i en el fondo del prefraccionador

Suma2b(i) = Auxiliar para el cálculo del coeficiente de actividad del componente i en el fondo del prefraccionador

$\gamma_{ad}(i)$ = Coeficiente de actividad del componente i en el domo del prefraccionador

$\gamma_{ab}(i)$ = Coeficiente de actividad del componente i en el fondo del prefraccionador

$\phi_{id}(i)$ = Coeficiente de fugacidad en fase líquida del componente i en el domo del prefraccionador

$\phi_{ib}(i)$ = Coeficiente de fugacidad en fase líquida del componente i en el fondo del prefraccionador

$ax_{1d}(sc)$ = Auxiliar para el cálculo del coeficiente de fugacidad en fase líquida del metanol en el domo del prefraccionador

$ax_{2d}(sc)$ = Auxiliar para el cálculo del coeficiente de fugacidad en fase líquida del metanol en el domo del prefraccionador

$ax_{1b}(sc)$ = Auxiliar para el cálculo del coeficiente de fugacidad en fase líquida del metanol en el fondo del prefraccionador

$ax_{2b}(sc)$ = Auxiliar para el cálculo del coeficiente de fugacidad en fase líquida del metanol en el fondo del prefraccionador

$\phi_{ivd}(i)$ = Coeficiente de fugacidad en fase vapor del componente i en el domo del prefraccionador

$\phi_{ivb}(i)$ = Coeficiente de fugacidad en fase vapor del componente i en el fondo del prefraccionador

$ax_{1vd}(sc)$ = Auxiliar para el cálculo del coeficiente de fugacidad en fase vapor del metanol en el domo del prefraccionador

$ax_{2vd}(sc)$ = Auxiliar para el cálculo del coeficiente de fugacidad en fase vapor del metanol en el domo del prefraccionador

$ax3vd(sc)$ = Auxiliar para el cálculo del coeficiente de fugacidad en fase vapor del metanol en el domo del prefraccionador

$ax1vb(sc)$ = Auxiliar para el cálculo del coeficiente de fugacidad en fase vapor del metanol en el fondo del prefraccionador

$ax2vb(sc)$ = Auxiliar para el cálculo del coeficiente de fugacidad en fase vapor del metanol en el fondo del prefraccionador

$ax3vb(sc)$ = Auxiliar para el cálculo del coeficiente de fugacidad en fase vapor del metanol en el fondo del prefraccionador

$phimixd(i)$ = Coeficiente de fugacidad en solución del componente i en el domo del prefraccionador

$phimixb(i)$ = Coeficiente de fugacidad en solución del componente i en el fondo del prefraccionador

$phisatd(i)$ = Coeficiente de fugacidad en saturación del componente i en el domo del prefraccionador

$phisatb(i)$ = Coeficiente de fugacidad en saturación del componente i en el fondo del prefraccionador

$FPoyntd(i)$ = Factor de Poynting del componente i en el domo del prefraccionador

$FPoyntb(i)$ = Factor de Poynting del componente i en el fondo del prefraccionador

$phimd(i)$ = Coeficiente de fugacidad corregido del componente i en el domo del prefraccionador

$phimb(i)$ = Coeficiente de fugacidad corregido del componente i en el fondo del prefraccionador

$Keqd(i)$ = Constante de equilibrio del componente i en el domo del prefraccionador

$Keqb(i)$ = Constante de equilibrio del componente i en el fondo del prefraccionador

$alphadcr(i)$ = Volatilidad relativa entre el componente i y el componente de referencia r en el domo de la sección no reactiva

$alphabcr(i)$ = Volatilidad relativa entre el componente i y el componente de referencia r en el fondo de la sección no reactiva

$alphamr(i)$ = Media geométrica de las volatilidades relativas en el domo y fondo de la sección no reactiva para el componente i

$qpf1$ = Fracción líquida de la pseudo-corriente de alimentación a la sección no reactiva

$pfr(i)$ = Flujo molar del componente i en la pseudo-corriente de alimentación a la sección no reactiva [kmol/h]

$zpfr(i)$ = Composición del componente i en la pseudo-corriente de alimentación a la sección no reactiva

$tetar(\text{rootsr})$ = Raíz de Underwood rootsr para la sección no reactiva

$Vmr(\text{rootsr})$ = Flujo mínimo de vapor en la sección no reactiva calculado a partir de la raíz de Underwood rootsr [kmol/h]

$\alpha_{hdcs}(i)$ = Volatilidad relativa entre el componente i y el componente de referencia r en el domo de la sección reactiva

$\alpha_{fbcs}(i)$ = Volatilidad relativa entre el componente i y el componente de referencia r en el fondo de la sección reactiva

$\alpha_{hms}(i)$ = Media geométrica de las volatilidades relativas en el domo y fondo de la sección reactiva para el componente i

$qpf2$ = Fracción líquida de la pseudo-corriente de alimentación a la sección reactiva

$pfs(i)$ = Flujo molar del componente i en la pseudo-corriente de alimentación a la sección reactiva [kmol/h]

$zpfs(i)$ = Composición del componente i en la pseudo-corriente de alimentación a la sección reactiva

$tetas(\text{rootss})$ = Raíz de Underwood rootss para la sección reactiva

$Vms(\text{rootss})$ = Flujo mínimo de vapor en la sección reactiva calculado a partir de la raíz de Underwood rootss [kmol/h]

$\alpha_{hdp}(i)$ = Volatilidad relativa entre el componente i y el componente de referencia r en el domo del prefraccionador

$\alpha_{fbp}(i)$ = Volatilidad relativa entre el componente i y el componente de referencia r en el fondo del prefraccionador

$\alpha_{hmp}(i)$ = Media geométrica de las volatilidades relativas en el domo y fondo del prefraccionador para el componente i

$qpf3$ = Fracción líquida de la pseudo-corriente de alimentación al prefraccionador

$tetap(\text{rootsp})$ = Raíz de Underwood rootsp para el prefraccionador

$Vmp(\text{rootsp})$ = Flujo mínimo de vapor en el prefraccionador calculado a partir de la raíz de Underwood rootsp [kmol/h]

V_{mincol} = Flujo mínimo de vapor para la columna Petlyuk reactiva [kmol/h]
R_{min} = Relación mínima de reflujo para la columna Petlyuk reactiva
facrd = Factor de cálculo de la relación real de reflujo
R_{col} = Relación real de reflujo para la columna Petlyuk reactiva
α_{phar} = Volatilidad relativa media entre el componente ligero clave y el pesado clave en la sección no reactiva
N_{minr} = Número mínimo de etapas en la sección no reactiva
α_{phas} = Volatilidad relativa media entre el componente ligero clave y el pesado clave en la sección reactiva
N_{mins} = Número mínimo de etapas en la sección reactiva
X_{Gilr} = Cociente de relación de reflujo X en la ecuación de Gilliland
AuxGil1 = Auxiliar en la solución de la ecuación de Gilliland
AuxGil2 = Auxiliar en la solución de la ecuación de Gilliland
fX_{Gilr} = Función del cociente de relación de reflujo X en la ecuación de Gilliland
N_r = Número real de etapas en la sección no reactiva
Y_{Gilr} = Cociente del número real de etapas en la sección no reactiva
N_s = Número real de etapas en la sección reactiva
Y_{Gils} = Cociente del número real de etapas en la sección reactiva
Kirk1_r = Auxiliar en la solución de la ecuación de Kirkbride en la sección no reactiva
N_{3N4} = Cociente entre el número de etapas de las sub-secciones 3 y 4
N₃ = Número de etapas en la sub-sección 3
N₄ = Número de etapas en la sub-sección 4
Kirk1_s = Auxiliar en la solución de la ecuación de Kirkbride en la sección reactiva
N_{5N6} = Cociente entre el número de etapas de las sub-secciones 5 y 6
N₅ = Número de etapas en la sub-sección 5
N₆ = Número de etapas en la sub-sección 6
N₁ = Número de etapas en la sub-sección 1
sumy_{vd} = Sumatoria de las composiciones en fase vapor del flujo que entra al condensador de la columna principal
y_{vd(i)} = Composición en fase vapor del flujo que entra al condensador de la columna principal

V = Flujo de vapor que entra al condensador de la columna principal [kmol/h]

$\lambda(i)$ = Entalpía de vaporización del componente i bajo las condiciones del domo de la columna principal [kJ/kmol]

λ_{mix} = Entalpía de vaporización del flujo que entra al condensador de la columna principal [kJ/kmol]

Q_{COND} = Calor liberado en el condensador de la columna principal [kJ/h]

$Ent_{F1}(i)$ = Entalpía molar del componente i bajo las condiciones del flujo de alimentación F1 [kJ/kmol]

Ent_{F1g} = Entalpía molar del flujo de alimentación F1 [kJ/kmol]

$Ent_{F2}(i)$ = Entalpía molar del componente i bajo las condiciones del flujo de alimentación F2 [kJ/kmol]

Ent_{F2g} = Entalpía molar del flujo de alimentación F2 [kJ/kmol]

$Ent_D(i)$ = Entalpía molar del componente i bajo las condiciones del flujo de domo de la columna principal [kJ/kmol]

Ent_{Dg} = Entalpía molar del flujo de domo de la columna principal [kJ/kmol]

$Ent_S(i)$ = Entalpía molar del componente i bajo las condiciones de la corriente lateral de la columna principal [kJ/kmol]

Ent_{Sg} = Entalpía molar de la corriente lateral de la columna principal [kJ/kmol]

$Ent_B(i)$ = Entalpía molar del componente i bajo las condiciones del flujo de fondo de la columna principal [kJ/kmol]

Ent_{Bg} = Entalpía molar del flujo de fondo de la columna principal [kJ/kmol]

$Ent_{FL1}(i)$ = Entalpía molar del componente i bajo las condiciones de la corriente de interconexión FL1 [kJ/kmol]

Ent_{FL1g} = Entalpía molar de la corriente de interconexión FL1 [kJ/kmol]

$Ent_{FV1}(i)$ = Entalpía molar del componente i bajo las condiciones de la corriente de interconexión FV1 [kJ/kmol]

Ent_{FV1g} = Entalpía molar de la corriente de interconexión FV1 [kJ/kmol]

$Ent_{FL2}(i)$ = Entalpía molar del componente i bajo las condiciones de la corriente de interconexión FL2 [kJ/kmol]

Ent_{FL2g} = Entalpía molar de la corriente de interconexión FL2 [kJ/kmol]

$Ent_{FV2}(i)$ = Entalpía molar del componente i bajo las condiciones de la corriente de interconexión FV2 [kJ/kmol]

Ent_{FV2g} = Entalpía molar de la corriente de interconexión FL2 [kJ/kmol]

Q_{rxn} = Calor de reacción [kJ/h]

Q_{ent} = Calor total entrando al sistema [kJ/h]

Q_{sal} = Calor total saliendo del sistema [kJ/h]

Q_{REB} = Carga térmica del reboiler [kJ/h]

D.2. Secuencia térmicamente acoplada directa reactiva.

$F_{diminr}(i)$ = Flujo molar del componente i en el domo de la sección no reactiva [kmol/h]

$F_{biminr}(i)$ = Flujo molar del componente i en el fondo de la sección no reactiva [kmol/h]

$F_{dimins}(i)$ = Flujo molar del componente i en el domo de la sección reactiva [kmol/h]

$F_{bimins}(i)$ = Flujo molar del componente i en el fondo de la sección reactiva [kmol/h]

D = Flujo molar total en el domo de la columna principal [kmol/h]

B = Flujo molar total en el fondo de la columna principal [kmol/h]

D_r = Flujo molar total en el domo del rectificador lateral [kmol/h]

$x_d(i)$ = Composición en fase líquida del componente i en el domo de la columna principal

$x_b(i)$ = Composición en fase líquida del componente i en el fondo de la columna principal

$x_{dsr}(i)$ = Composición en fase líquida del componente i en el domo del rectificador lateral

$F_V(i)$ = Flujo molar del componente i en la corriente de interconexión FV [kmol/h]

F_{VT} = Flujo molar total de la corriente de interconexión FV [kmol/h]

F_{LT} = Flujo molar total de la corriente de interconexión FL [kmol/h]

$y_{FV}(i)$ = Composición en fase vapor del componente i en la corriente de interconexión FV

$P_{satb}(i)$ = Presión de vapor del componente i en el fondo del rectificador lateral [Pa]

T_b = Temperatura en el fondo del rectificador lateral [°C]

$\tau_{ab}(i,j)$ = Parámetro τ para el par $i-j$ en el fondo del rectificador lateral

$G_b(i,j)$ = Parámetro G para el par $i-j$ en el fondo del rectificador lateral

$\Sigma a_{1b}(i)$ = Auxiliar para el cálculo del coeficiente de actividad del componente i en el fondo del rectificador lateral

$\text{Suma2b}(i)$ = Auxiliar para el cálculo del coeficiente de actividad del componente i en el fondo del rectificador lateral

$\text{gammab}(i)$ = Coeficiente de actividad del componente i en el fondo del rectificador lateral

$\text{phib}(i)$ = Coeficiente de fugacidad en fase líquida del componente i en el fondo del rectificador lateral

$\text{ax1b}(sc)$ = Auxiliar para el cálculo del coeficiente de fugacidad en fase líquida del metanol en el fondo del rectificador lateral

$\text{ax2b}(sc)$ = Auxiliar para el cálculo del coeficiente de fugacidad en fase líquida del metanol en el fondo del rectificador lateral

$\text{phivb}(i)$ = Coeficiente de fugacidad en fase vapor del componente i en el fondo del rectificador lateral

$\text{ax1vb}(sc)$ = Auxiliar para el cálculo del coeficiente de fugacidad en fase vapor del metanol en el fondo del rectificador lateral

$\text{ax2vb}(sc)$ = Auxiliar para el cálculo del coeficiente de fugacidad en fase vapor del metanol en el fondo del rectificador lateral

$\text{ax3vb}(sc)$ = Auxiliar para el cálculo del coeficiente de fugacidad en fase vapor del metanol en el fondo del rectificador lateral

$\text{phimixb}(i)$ = Coeficiente de fugacidad en solución del componente i en el fondo del rectificador lateral

$\text{phisatb}(i)$ = Coeficiente de fugacidad en saturación del componente i en el fondo del rectificador lateral

$\text{FPoyntb}(i)$ = Factor de Poynting del componente i en el fondo del rectificador lateral

$\text{phimb}(i)$ = Coeficiente de fugacidad corregido del componente i en el fondo del rectificador lateral

$\text{Keqb}(i)$ = Constante de equilibrio del componente i en el fondo del rectificador lateral

$\text{alphadcr}(i)$ = Volatilidad relativa entre el componente i y el componente de referencia r en el domo de la sección no reactiva

$\text{alphabcr}(i)$ = Volatilidad relativa entre el componente i y el componente de referencia r en el fondo de la sección no reactiva

$\text{alphamr}(i)$ = Media geométrica de las volatilidades relativas en el domo y fondo de la sección no reactiva para el componente i

tetar(*rootsr*) = Raíz de Underwood *rootsr* para la sección no reactiva

Vmr(*rootsr*) = Flujo mínimo de vapor en la sección no reactiva calculado a partir de la raíz de Underwood *rootsr* [kmol/h]

alphadcs(*i*) = Volatilidad relativa entre el componente *i* y el componente de referencia *r* en el domo de la sección reactiva

alphabcs(*i*) = Volatilidad relativa entre el componente *i* y el componente de referencia *r* en el fondo de la sección reactiva

alphams(*i*) = Media geométrica de las volatilidades relativas en el domo y fondo de la sección reactiva para el componente *i*

qpf2 = Fracción líquida de la pseudo-corriente de alimentación a la sección reactiva

pfs(*i*) = Flujo molar del componente *i* en la pseudo-corriente de alimentación a la sección reactiva [kmol/h]

zpf(*i*) = Composición del componente *i* en la pseudo-corriente de alimentación a la sección reactiva

tetas(*rootss*) = Raíz de Underwood *rootss* para la sección reactiva

Vms(*rootss*) = Flujo mínimo de vapor en la sección reactiva calculado a partir de la raíz de Underwood *rootss* [kmol/h]

alphadsr(*i*) = Volatilidad relativa entre el componente *i* y el componente de referencia *r* en el domo del rectificador lateral

alphabsr(*i*) = Volatilidad relativa entre el componente *i* y el componente de referencia *r* en el fondo del rectificador lateral

alphamsr(*i*) = Media geométrica de las volatilidades relativas en el domo y fondo del rectificador lateral para el componente *i*

tetasr(*rootssr*) = Raíz de Underwood *rootssr* para el rectificador lateral

Vmsr(*rootssr*) = Flujo mínimo de vapor en el rectificador lateral calculado a partir de la raíz de Underwood *rootssr* [kmol/h]

Vmincol = Flujo mínimo de vapor para la columna principal [kmol/h]

Rminc = Relación mínima de reflujo para la columna principal

facrdc = Factor de cálculo de la relación real de reflujo para la columna principal

Rcol = Relación real de reflujo para la columna principal

Vminsrl = Flujo mínimo de vapor para el rectificador lateral [kmol/h]

$R_{m\text{insr}}$ = Relación mínima de reflujo para el rectificador lateral

$f_{ac\text{rdsr}}$ = Factor de cálculo de la relación real de reflujo para el rectificador lateral

R_{sr} = Relación real de reflujo para el rectificador lateral

α_{phar} = Volatilidad relativa media entre el componente ligero clave y el pesado clave en la sección no reactiva

N_{minr} = Número mínimo de etapas en la sección no reactiva

α_{phas} = Volatilidad relativa media entre el componente ligero clave y el pesado clave en la sección reactiva

N_{mins} = Número mínimo de etapas en la sección reactiva

α_{phasr} = Volatilidad relativa media entre el componente ligero clave y el pesado clave en el rectificador lateral

N_{minsr} = Número mínimo de etapas en el rectificador lateral

X_{Gilr} = Cociente de relación de reflujo X en la ecuación de Gilliland para la sección no reactiva

Aux_{Gil1} = Auxiliar en la solución de la ecuación de Gilliland para la sección no reactiva

Aux_{Gil2} = Auxiliar en la solución de la ecuación de Gilliland para la sección no reactiva

$f_{X_{Gilr}}$ = Función del cociente de relación de reflujo X en la ecuación de Gilliland para la sección no reactiva

N_r = Número real de etapas en la sección no reactiva

Y_{Gilr} = Cociente del número real de etapas en la sección no reactiva

X_{Gils} = Cociente de relación de reflujo X en la ecuación de Gilliland para la sección reactiva

Aux_{Gils1} = Auxiliar en la solución de la ecuación de Gilliland para la sección reactiva

Aux_{Gils2} = Auxiliar en la solución de la ecuación de Gilliland para la sección reactiva

$f_{X_{Gils}}$ = Función del cociente de relación de reflujo X en la ecuación de Gilliland para la sección reactiva

N_s = Número real de etapas en la sección reactiva

Y_{Gils} = Cociente del número real de etapas en la sección reactiva

sumyvd = Sumatoria de las composiciones en fase vapor del flujo que entra al condensador de la columna principal

$y_{vd}(i)$ = Composición en fase vapor del flujo que entra al condensador de la columna principal

V = Flujo de vapor que entra al condensador de la columna principal [kmol/h]

$\sum y_{vdsr}$ = Sumatoria de las composiciones en fase vapor del flujo que entra al condensador del rectificador lateral

$y_{vdsr}(i)$ = Composición en fase vapor del flujo que entra al condensador del rectificador lateral

V_{sr} = Flujo de vapor que entra al condensador del rectificador lateral [kmol/h]

$\lambda_{dac}(i)$ = Entalpía de vaporización del componente i bajo las condiciones del domo de la columna principal [kJ/kmol]

λ_{mixc} = Entalpía de vaporización del flujo que entra al condensador de la columna principal [kJ/kmol]

Q_{COND} = Calor liberado en el condensador de la columna principal [kJ/h]

$Ent_{F1}(i)$ = Entalpía molar del componente i bajo las condiciones del flujo de alimentación F1 [kJ/kmol]

Ent_{F1g} = Entalpía molar del flujo de alimentación F1 [kJ/kmol]

$Ent_{F2}(i)$ = Entalpía molar del componente i bajo las condiciones del flujo de alimentación F2 [kJ/kmol]

Ent_{F2g} = Entalpía molar del flujo de alimentación F2 [kJ/kmol]

$Ent_D(i)$ = Entalpía molar del componente i bajo las condiciones del flujo de domo de la columna principal [kJ/kmol]

Ent_{Dg} = Entalpía molar del flujo de domo de la columna principal [kJ/kmol]

$Ent_{Dsr}(i)$ = Entalpía molar del componente i bajo las condiciones del flujo de domo del rectificador lateral [kJ/kmol]

Ent_{Dsr_g} = Entalpía molar del flujo de domo del rectificado lateral [kJ/kmol]

$Ent_B(i)$ = Entalpía molar del componente i bajo las condiciones del flujo de fondo de la columna principal [kJ/kmol]

Ent_{Bg} = Entalpía molar del flujo de fondo de la columna principal [kJ/kmol]

$Ent_{FV}(i)$ = Entalpía molar del componente i bajo las condiciones de la corriente de interconexión FV [kJ/kmol]

Ent_{FVg} = Entalpía molar de la corriente de interconexión FV [kJ/kmol]

EntFL(*i*) = Entalpia molar del componente *i* bajo las condiciones de la corriente de interconexión FL [kJ/kmol]

EntFLg = Entalpia molar de la corriente de interconexión FL [kJ/kmol]

Qrxn = Calor de reacción [kJ/h]

Qent = Calor total entrando al sistema [kJ/h]

Qsal = Calor total saliendo del sistema [kJ/h]

QREB = Carga térmica del reboiler [kJ/h]

Apéndice E

Emisiones de

Contaminantes

En este Apéndice se presentarán los resultados obtenidos en el análisis de ciclo de vida. El análisis de estos resultados se puede encontrar en el Capítulo 6. La nomenclatura utilizada en las Figuras es la siguiente:

CONV-CAT = Proceso catalítico convencional

CONV-SC = Proceso Saka-Dada convencional

RDC-I = Proceso supercrítico con diseño inicial de columna de destilación reactiva

TCRD-I = Proceso supercrítico con diseño inicial de columna Petlyuk reactiva

RTCDS-I = Proceso supercrítico con diseño inicial de secuencia directa térmicamente acoplada reactiva

RDC1 = Proceso supercrítico con diseño de columna de destilación reactiva basado en el diseño final de columnas de pared divisoria

RDC2 = Proceso supercrítico con diseño de columna de destilación reactiva basado en el diseño final de secuencia directa térmicamente acoplada reactiva

RDWC1 = Proceso supercrítico con diseño de columna de pared divisoria obtenido a partir del método 1

RDWC2 = Proceso supercrítico con diseño de columna de pared divisoria obtenido a partir del método 2

RTCDS1 = Proceso supercrítico con diseño de secuencia directa térmicamente acoplada reactiva obtenido a partir del método 1

RTCDS2 = Proceso supercrítico con diseño de secuencia directa térmicamente acoplada reactiva obtenido a partir del método 2

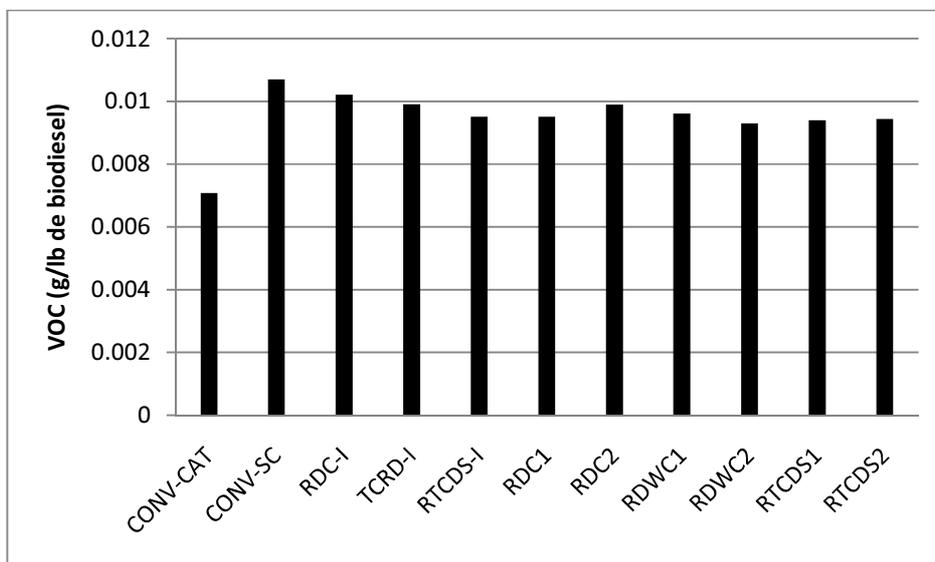


Figura E.1. Emisiones de compuestos orgánicos volátiles considerando solo consumo de energía térmica y eléctrica.

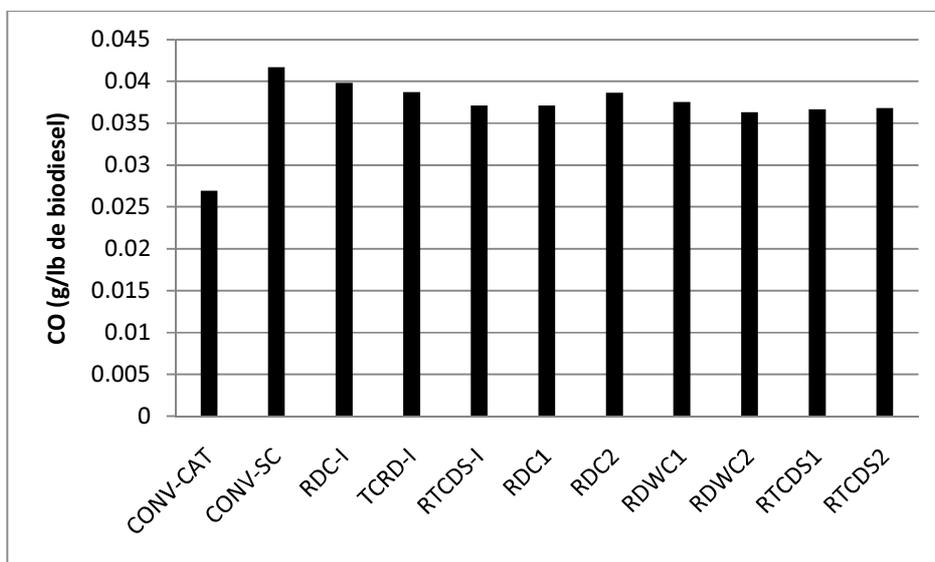


Figura E.2. Emisiones de monóxido de carbono considerando solo consumo de energía térmica y eléctrica.

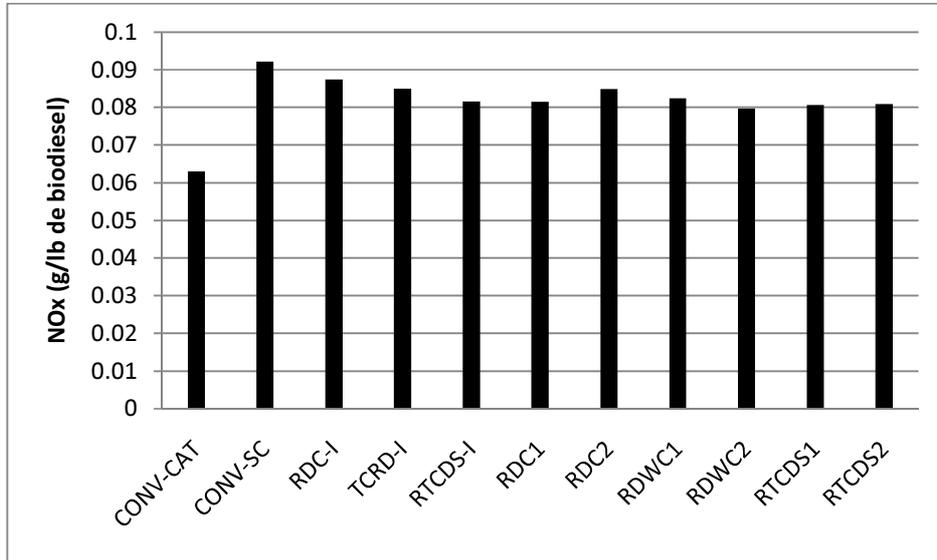


Figura E.3. Emisiones de óxidos de nitrógeno considerando solo consumo de energía térmica y eléctrica.

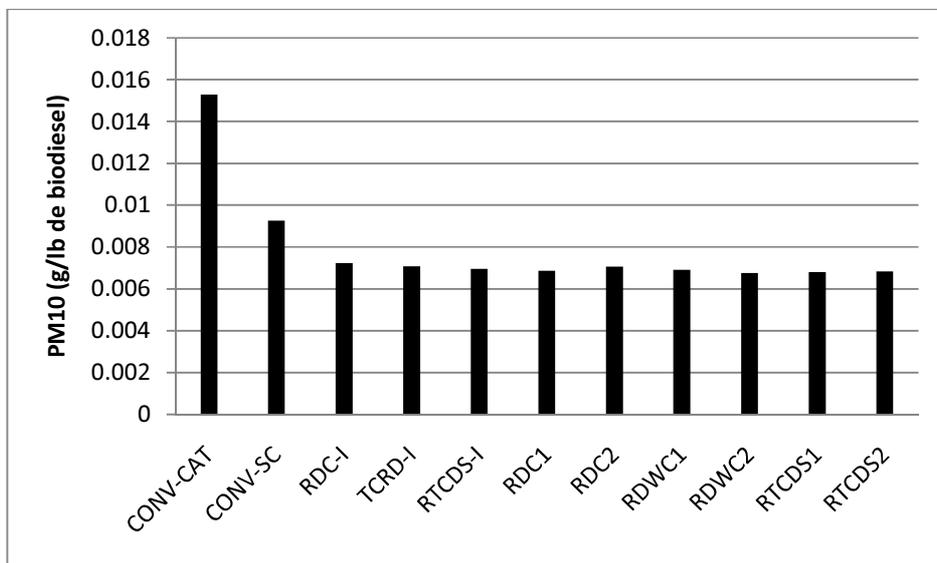


Figura E.4. Emisiones de partículas menores a 10 μm considerando solo consumo de energía térmica y eléctrica.

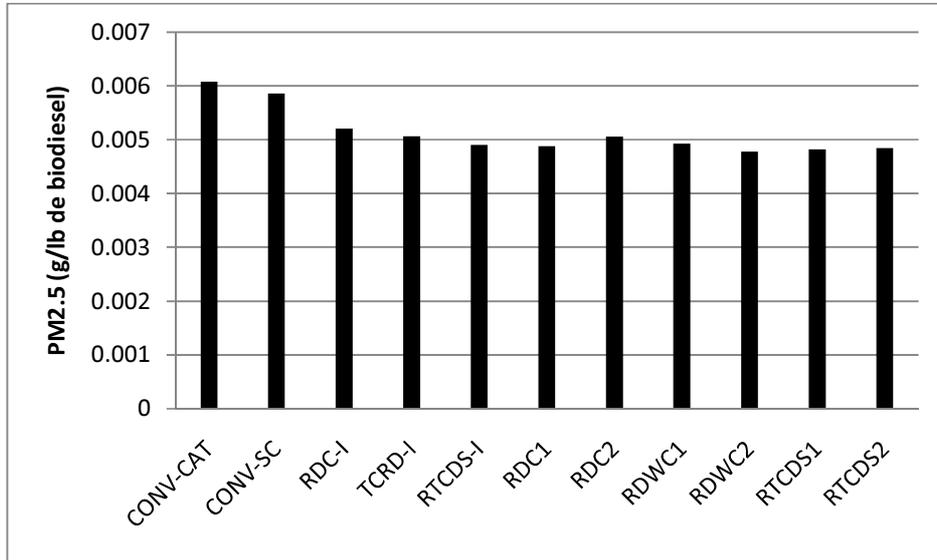


Figura E.5. Emisiones de partículas menores a 2.5 μm considerando solo consumo de energía térmica y eléctrica.

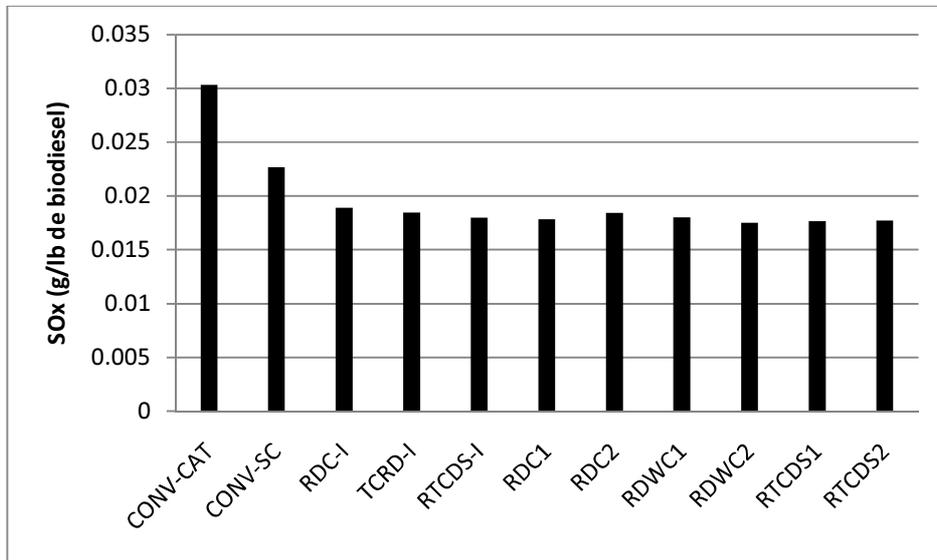


Figura E.6. Emisiones de óxidos de azufre considerando solo consumo de energía térmica y eléctrica.

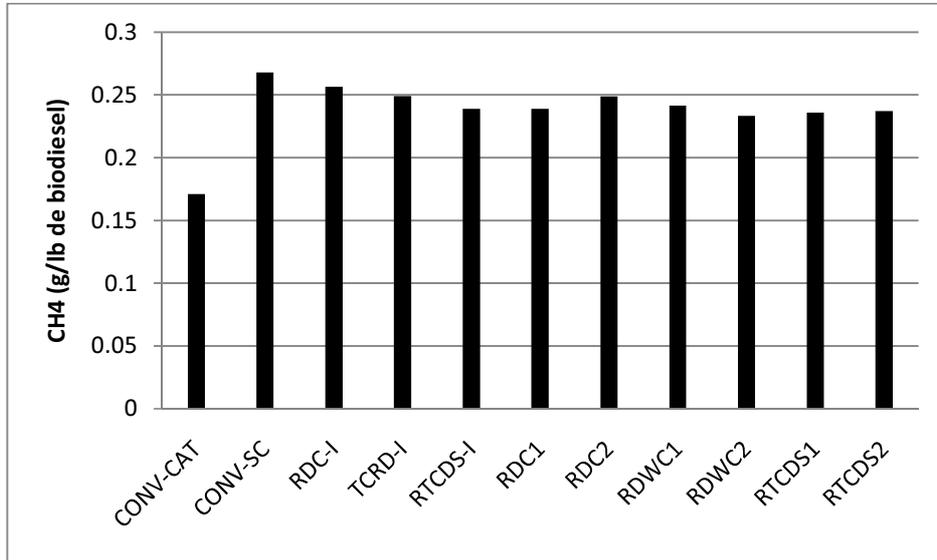


Figura E.7. Emisiones de metano considerando solo consumo de energía térmica y eléctrica.

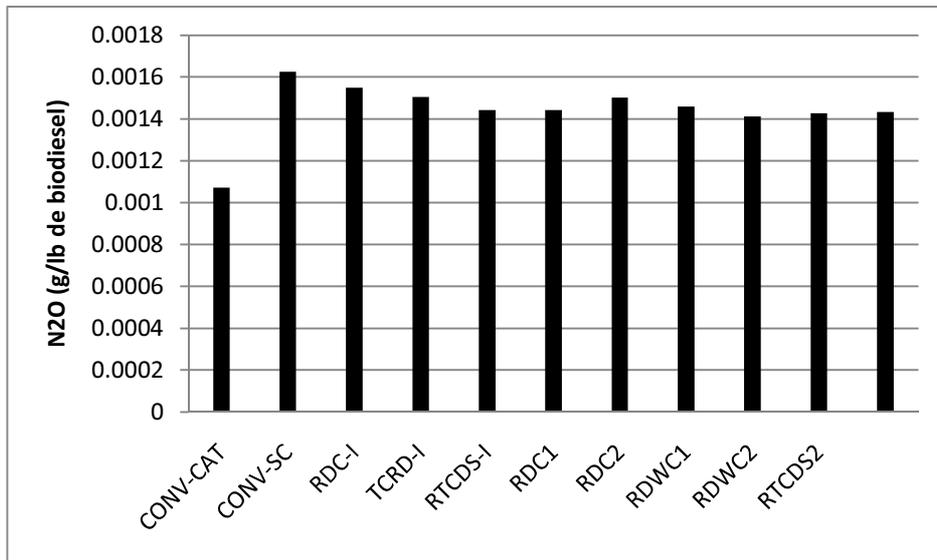


Figura E.8. Emisiones de óxido nitroso considerando solo consumo de energía térmica y eléctrica.

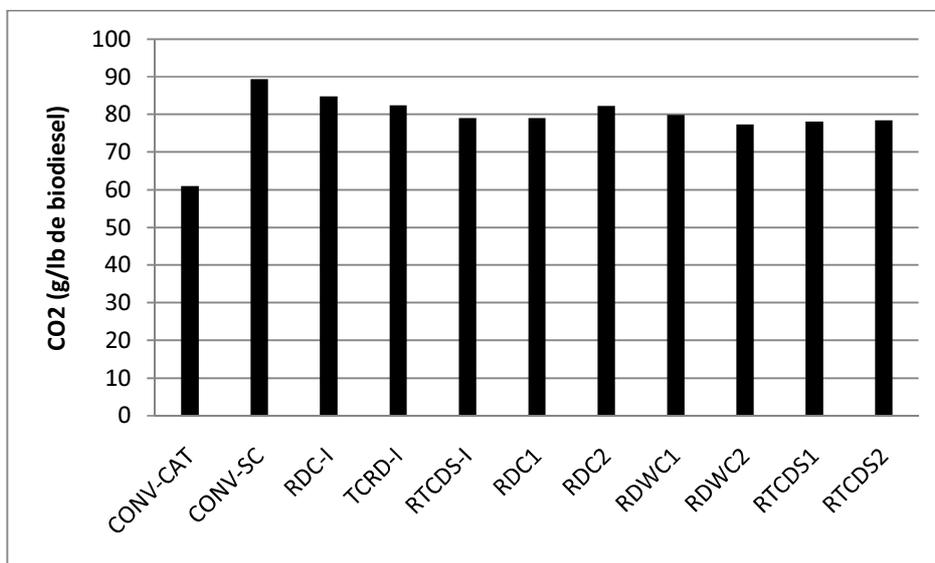


Figura E.9. Emisiones de dióxido de carbono considerando solo consumo de energía térmica y eléctrica.

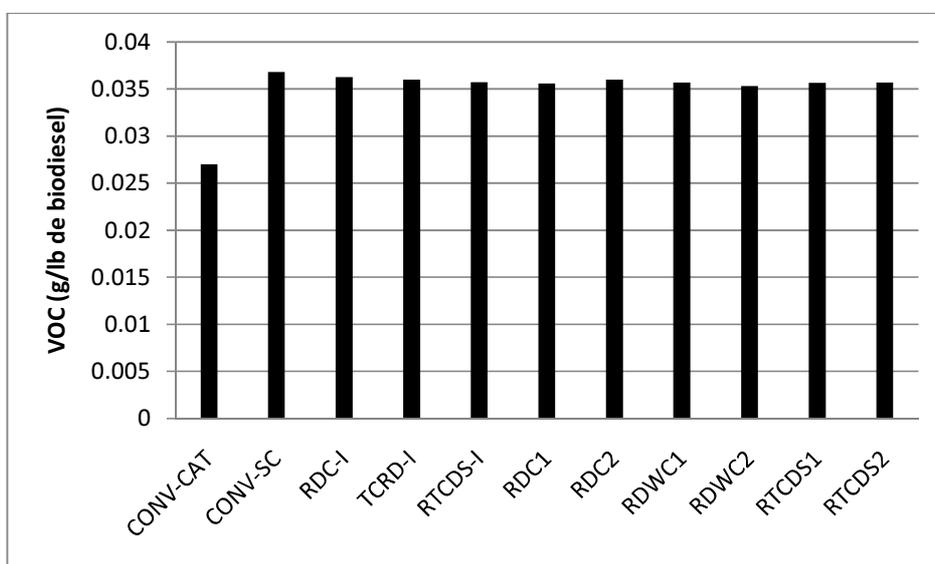


Figura E.10. Emisiones de compuestos orgánicos volátiles incluyendo las generadas en la producción de metanol.

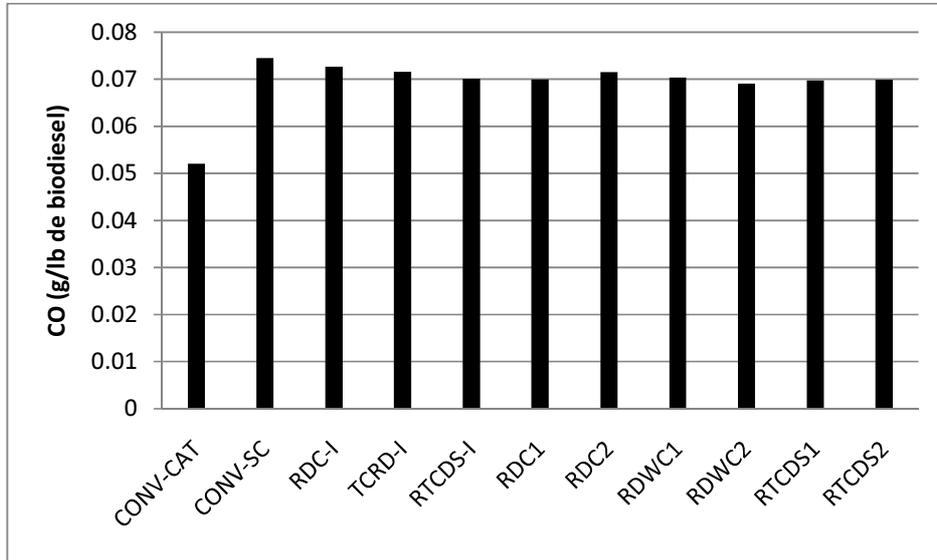


Figura E.11. Emisiones de monóxido de carbono incluyendo las generadas en la producción de metanol.

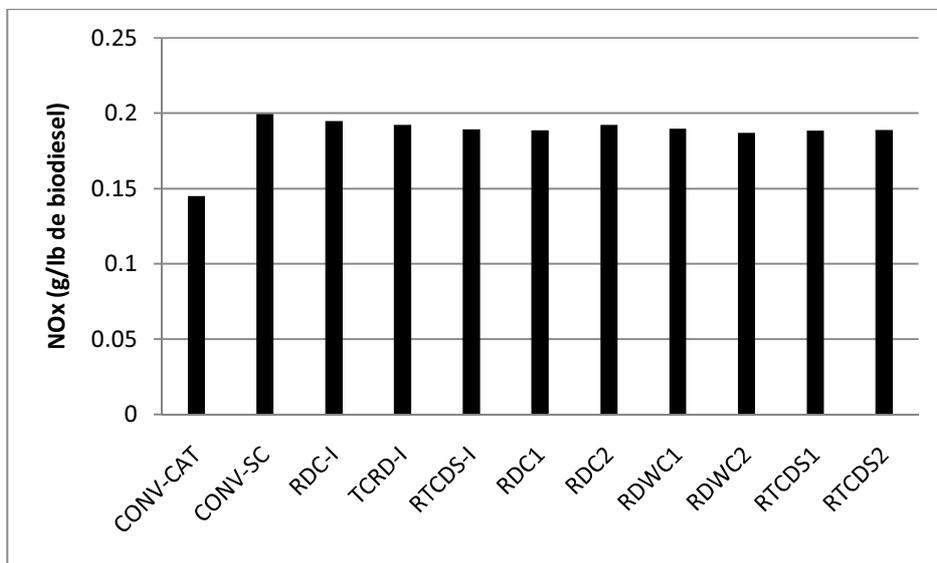


Figura E.12. Emisiones de óxidos de nitrógeno incluyendo las generadas en la producción de metanol.

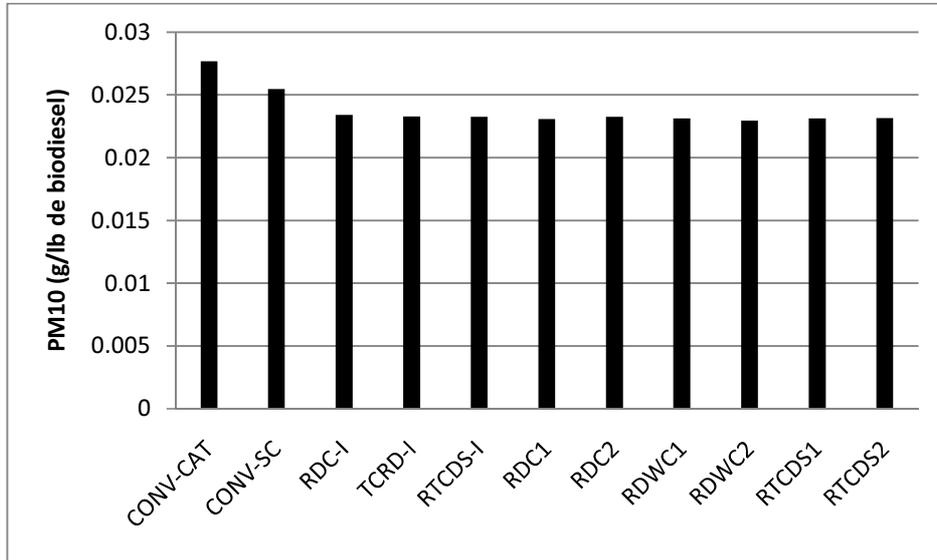


Figura E.13. Emisiones de partículas menores a 10 μm incluyendo las generadas en la producción de metanol.

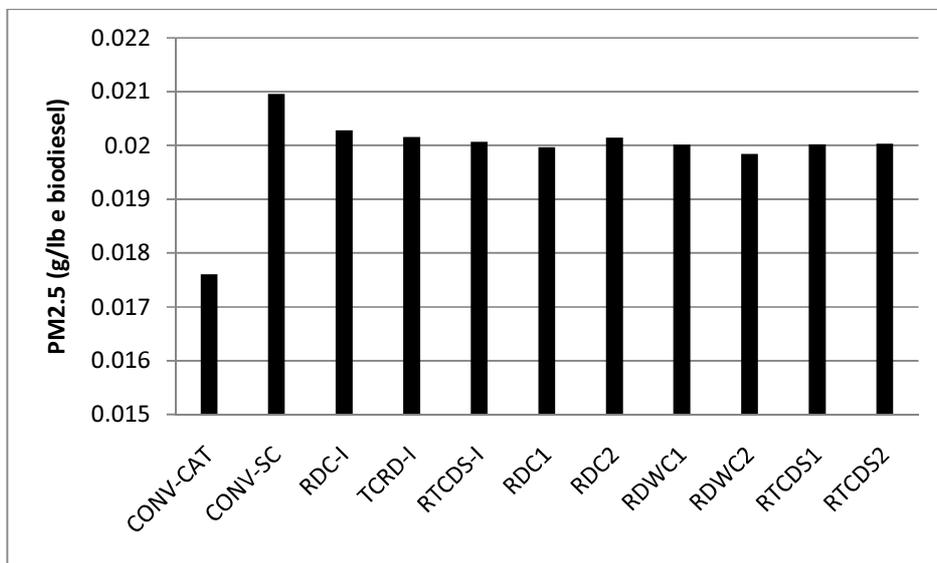


Figura E.14. Emisiones de partículas menores a 2.5 μm incluyendo las generadas en la producción de metanol.

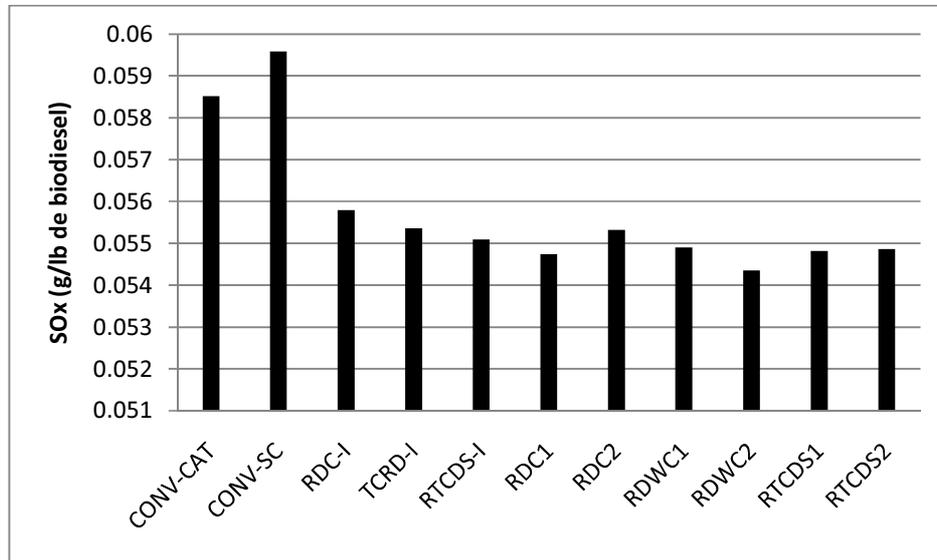


Figura E.15. Emisiones de óxidos de azufre incluyendo las generadas en la producción de metanol.

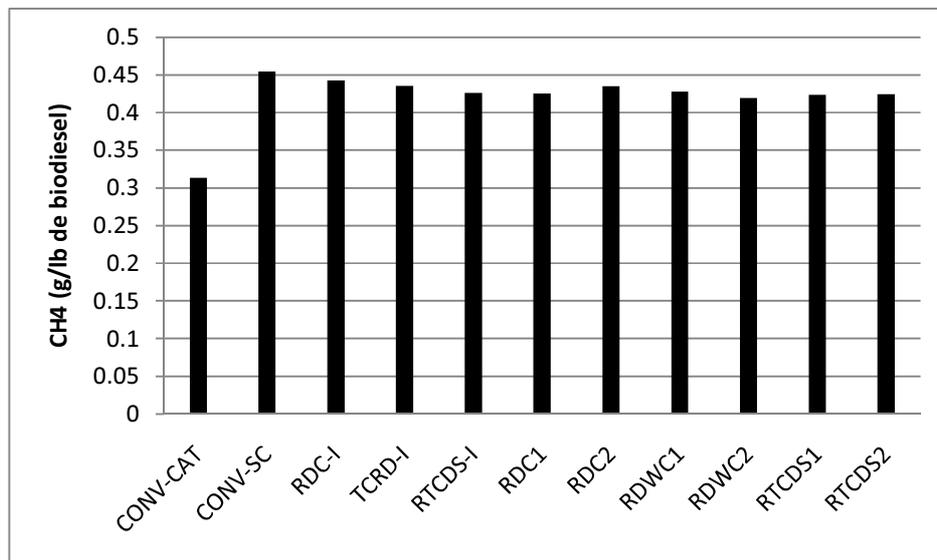


Figura E.16. Emisiones de metano incluyendo las generadas en la producción de metanol.

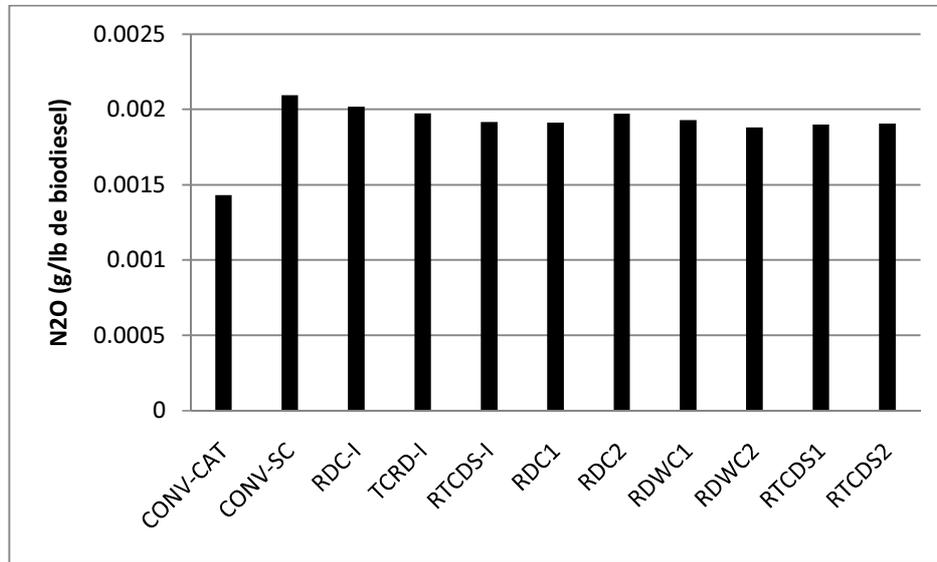


Figura E.17. Emisiones de óxido nitroso incluyendo las generadas en la producción de metanol.

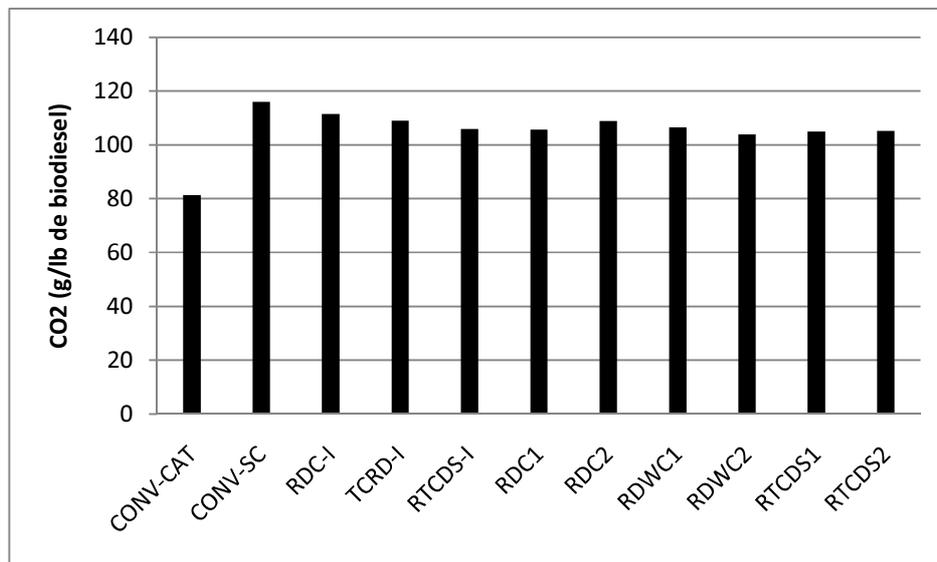


Figura E.18. Emisiones de dióxido de carbono incluyendo las generadas en la producción de metanol.

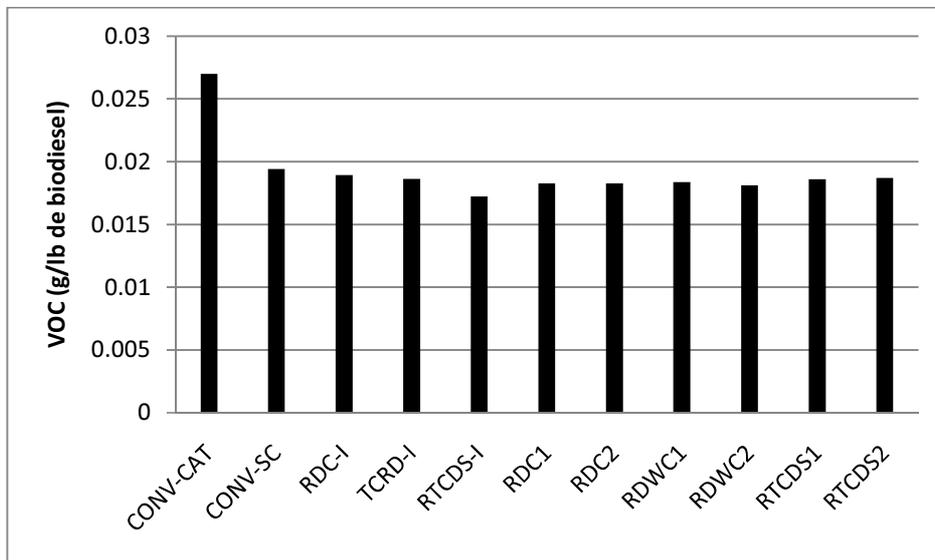


Figura E.19. Emisiones de compuestos orgánicos volátiles considerando el reciclo del metanol en exceso.

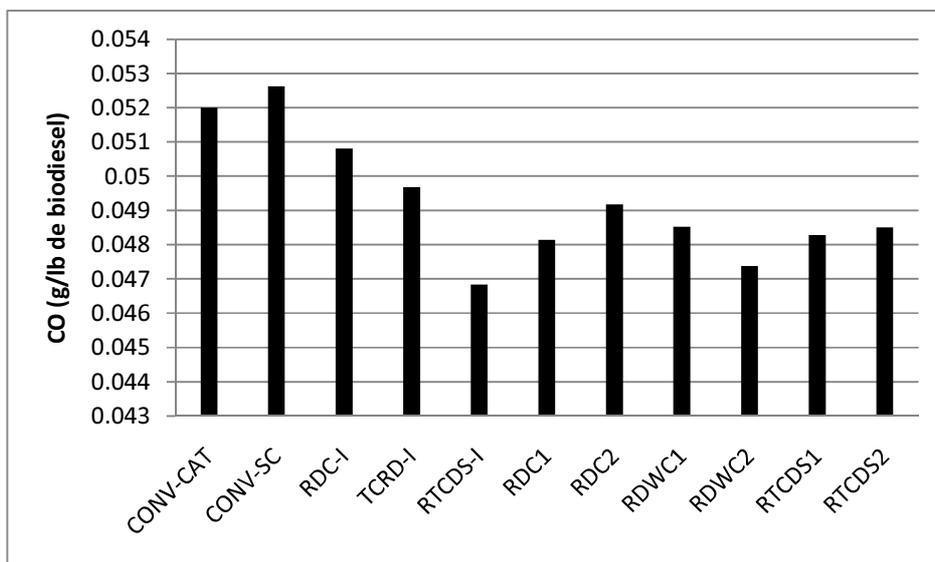


Figura E.20. Emisiones de monóxido de carbono considerando el reciclo del metanol en exceso.

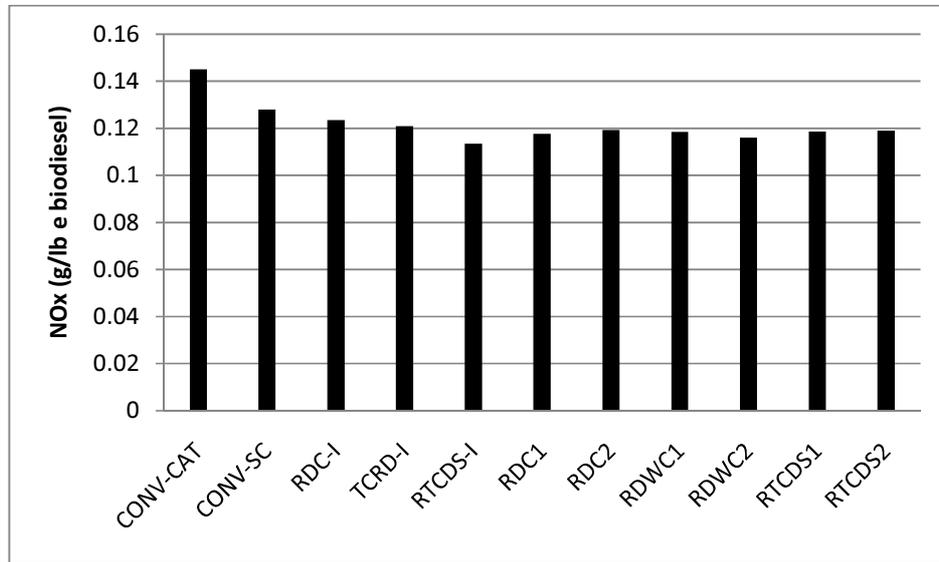


Figura E.21. Emisiones de óxidos de nitrógeno considerando el reciclado del metanol en exceso.

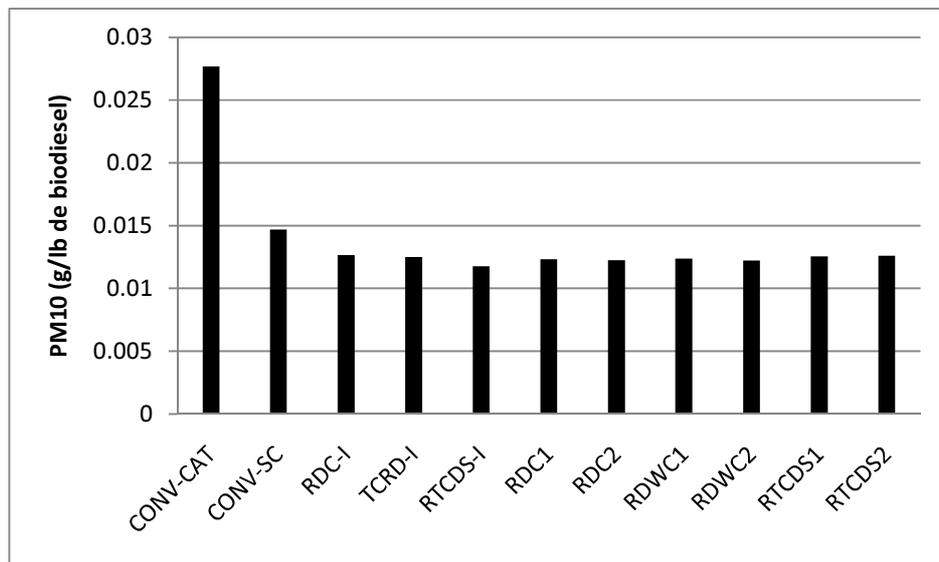


Figura E.22. Emisiones de partículas menores a 10 μm considerando el reciclado del metanol en exceso.

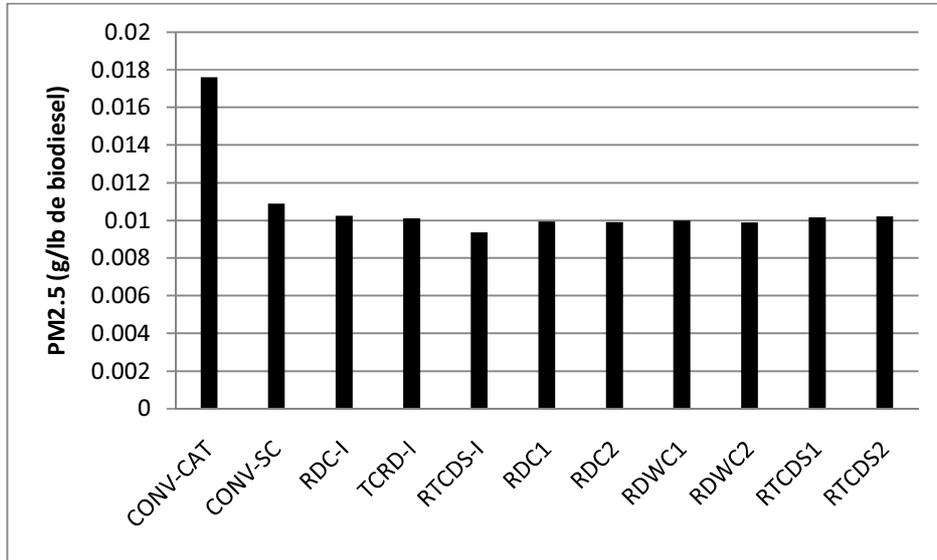


Figura E.23. Emisiones de partículas menores a 2.5 μm considerando el reciclo del metanol en exceso.

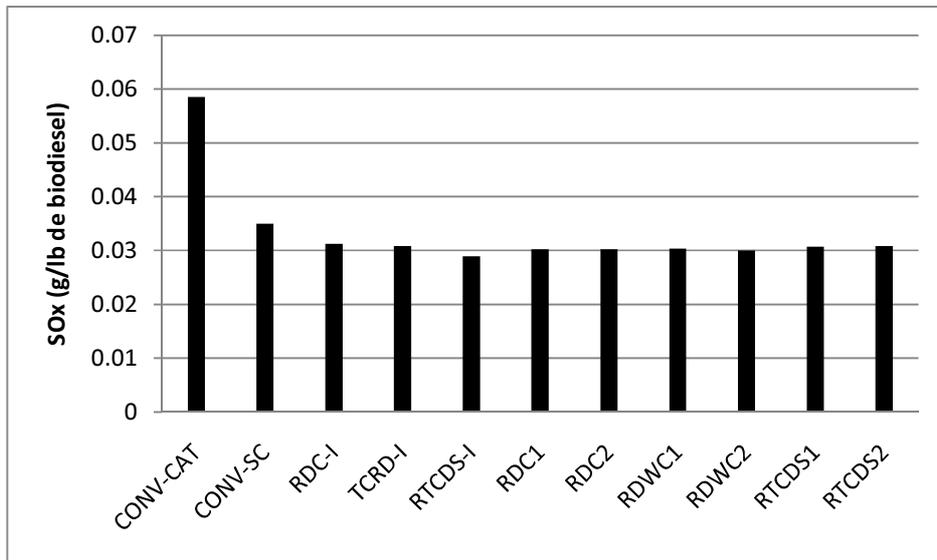


Figura E.24. Emisiones de óxidos de azufre considerando el reciclo del metanol en exceso.

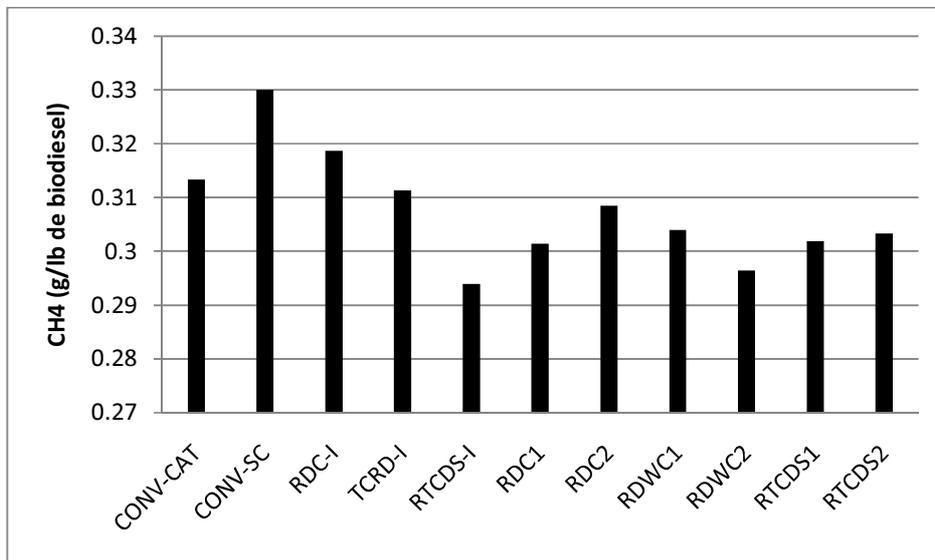


Figura E.25. Emisiones de metano considerando el reciclo del metanol en exceso.

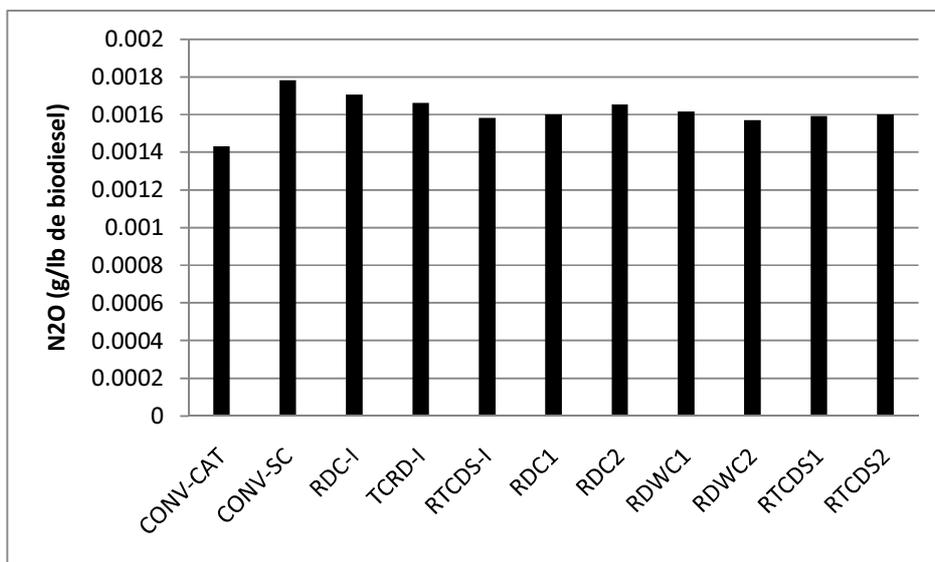


Figura E.26. Emisiones de óxido nítrico considerando el reciclo del metanol en exceso.

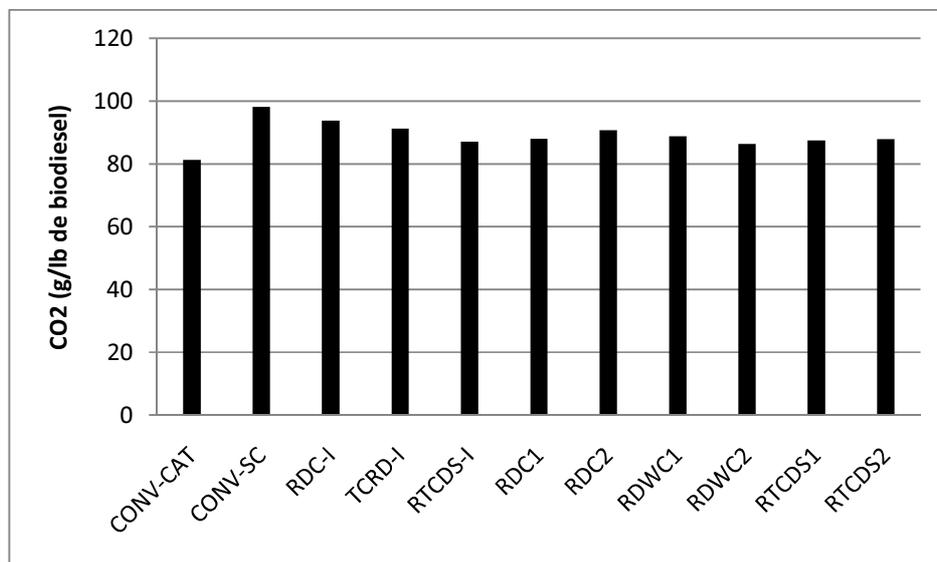


Figura E.27. Emisiones de dióxido de carbono considerando el reciclo del metanol en exceso.

Apéndice F

Productos de la Tesis

A continuación se presentarán los productos de la investigación desarrollada para la escritura de esta tesis, obtenidos a la fecha.

E.1. Artículos Publicados.

Gómez-Castro, F.I., Rico-Ramírez, V., Segovia-Hernández, J.G., Hernández, S., 2010, Feasibility Study of a Thermally Coupled Reactive Distillation Process for Biodiesel Production, *Chem. Eng. Process.*, 49, 262-269.

Gómez-Castro, F.I., Rico-Ramírez, V., Segovia-Hernández, J.G., Hernández-Castro, S., 2010, Reducing Costs and CO₂ Emissions on the Production of Biodiesel by the Supercritical Methanol Method, *In Chemical Engineering Transactions*, 19, Edited by Simberto Senni Buratti (ISBN: 978-88-95608-11-2), Italia, 143-148.

Gómez-Castro, F.I., Rico-Ramírez, V., Segovia-Hernández, J.G., Hernández-Castro, S., 2010, Esterification of Fatty Acids in a Thermally Coupled Reactive Distillation Column by the Two-Step Supercritical Methanol Method, *Chem. Eng. Res. Des.*, *In Press*.

E.2. Trabajos en Congresos Internacionales.

The 4th International Conference on Safety and Environment in Process Industry (CISAP4). Trabajo presentado: “Reducing Costs and CO₂ Emissions on the Production of Biodiesel by the Supercritical Methanol Method”. Florencia, Italia, Marzo de 2010.

E.3. Trabajos en Congresos Nacionales.

XXVI Seminario Anual de Ingeniería Química. Trabajo presentado: “Estudios de la producción de biodiesel en sistemas de destilación reactiva”. Celaya, Gto., México, Enero de 2009.

XXX Encuentro Nacional de la Academia Mexicana de Investigación y Docencia en Ingeniería Química (AMIDIQ). Trabajo presentado: “Producción de biodiesel por el método supercrítico empleando destilación reactiva con Acoplamiento Térmico”. Mazatlán, Sin., Mayo de 2009.

XXXI Encuentro Nacional de la Academia Mexicana de Investigación y Docencia en Ingeniería Química (AMIDIQ). Trabajo presentado: “Alternativas de intensificación para la producción de biodiesel por el método Saka-Dadan”. Huatulco, Oax., Mayo de 2010.