



UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA

**ALTERNATIVA DE PURIFICACIÓN DE BIODIÉSEL
OBTENIDO POR TRANSESTERIFICACIÓN DE ACEITE
DE PALMA CON METANOL SUPERCRÍTICO**

EDGAR ASDRALDO GARAY MAYORGA, Ing. Qco.

Universidad Nacional de Colombia
Facultad de Ingeniería
Departamento de Ingeniería Química y Ambiental
Bogotá D.C., Colombia
2014

ALTERNATIVA DE PURIFICACIÓN DE BIODIÉSEL OBTENIDO POR TRANSESTERIFICACIÓN DE ACEITE DE PALMA CON METANOL SUPERCRÍTICO

EDGAR ASDRALDO GARAY MAYORGA, Ing. Qco.

Tesis presentada como requisito parcial para optar al título de:
Magister en Ingeniería - Ingeniería Química

Director:
JULIO CÉSAR VARGAS SAENZ, Ph. D. Ing.

Línea de Investigación:
Simulación de Procesos

Universidad Nacional de Colombia
Facultad de Ingeniería
Departamento de Ingeniería Química y Ambiental
Bogotá D.C., Colombia
2014

Ph. D. PAULO CÉSAR NARVÁEZ RINCÓN
Jurado

Ph. D. FABIÁN PARADA ALFONSO
Jurado

Ph. D. JULIO CÉSAR VARGAS SÁENZ
Director

“The heart of the prudent getteth knowledge;
and the ear of the wise seeketh knowledge.”

Proverb 18:15

Agradecimientos

A Dios, en primer lugar, por darme la vida, la salud y la sabiduría.

A mi amada esposa, por su compañía incondicional y por ser esa perfecta ayuda idónea.

Un especial agradecimiento a mis padres Edgar y Luz Elvy, y a mi hermano Ferley, por sus palabras de ánimo en todo momento.

Al director de esta tesis Ing. Julio César Vargas, por su apoyo en el desarrollo de esta investigación, paciencia y excelente dirección.

Al ingeniero Ignacio Rodríguez, por su colaboración en cuanto a material intelectual para el desarrollo de esta investigación.

A mis amigos y colegas, Laura Avendaño, Ana Milena Piedra y Andrés Medina, por el valioso apoyo proporcionado.

A la Universidad Nacional de Colombia.

A mis compañeros y docentes del posgrado, y al personal administrativo del Departamento de Ingeniería Química y Ambiental por su colaboración en conocimientos, materiales y espacios de trabajo.

Edgar Asdraldo Garay Mayorga

Resumen

En estudios recientes sobre la producción de biodiésel obtenido por transesterificación de aceite de palma con metanol, se han diseñado reactores que trabajan a condiciones supercríticas en ausencia de un catalizador, con resultados de conversiones superiores al 96%. Sin embargo, a la salida del reactor también hay glicerol (coproducto) y metanol (reactivo en exceso). Este proceso se lleva a cabo a condiciones de alta presión y alta temperatura, lo que se traduce en un proceso costoso de alto gasto energético. En los procesos de producción de biodiésel tradicionales es necesario suministrar energía a las corrientes de salida de los reactores para facilitar su separación. En el caso del glicerol, si se considera como materia prima de productos como ácido oxálico o ácido succínico o glutárico, que se emplean para fabricar plásticos, es necesario proporcionarle energía para su transformación. Con base en esto, se propone generar una alternativa de aprovechamiento de la energía de la corriente de salida del reactor supercrítico, para la separación del producto, coproducto y materia prima en exceso y, de ser posible, la posterior transformación del coproducto (glicerol) en un producto de mayor valor agregado.

Para evaluar las alternativas de aprovechamiento de la energía de la corriente de salida se realizaron varios diseños conceptuales del proceso a nivel simulación utilizando el programa Aspen PlusTM. Debido a que el biodiésel y el aceite de palma son mezclas de varios compuestos, la predicción de sus propiedades son objeto de estudio con el fin de que sean válidas a las condiciones de presión y temperatura que se tienen en los procesos supercríticos, por lo que se trabajó con la ecuación de estado de Peng Robinson para los procesos a condiciones supercríticas y UNIFAC para los procesos de separación.

Dentro de las alternativas evaluadas se encontró que empleando columnas de destilación es menor el gasto de energía (545 kW/t biodiésel) y es menor la cantidad de equipos empleados para alcanzar el objetivo, adicionalmente, se plantearon dos opciones con el glicerol, una de estas fue purificarlo a grado USP y otra fue mezclarlo con metanol y llevarlos a condiciones necesarias para introducirlos a un proceso de producción de aditivos para diesel (6:1 metanol/ glicerol, 1500 psi y 320 °C).

Palabras claves: Biodiésel, condiciones supercríticas, aprovechamiento, energía.

Abstract

Recent studies on the production of biodiésel produced by palm oil transesterification with methanol, reactors operating at supercritical conditions in the absence of a catalyst are evaluated, with conversions greater than 96%. However, the reactor effluent contains glycerol (coproduct) and methanol (excess reagent). This process is carried out at conditions of high pressure and high temperature, which results in a costly and high energy demandant process. In the production process of biodiésel by traditional methods, it is necessary to provide power to the output currents of the reactors to facilitate separation, or in case of glycerol, considering raw material product as oxalic acid or succinic or glutaric acid, intermediates in plastic manufacture, it is necessary to provide energy for processing. Based on this, it is propose to generate an alternative energy efficiency of the output current of the supercritical reactor for the separation of the product, co-product and excess raw materials and, if possible, further processing co-product (glycerol) in a product with higher added value.

To evaluate the use of alternative energy output current process several conceptual designs were performed at level simulation using Aspen Plus TM software. Since biodiésel and palm oil are mixtures of several compounds , the prediction of its properties are being studied so that they are valid at the conditions of pressure and temperature taken into the supercritical processes. In this work the equation of state of Peng Robinson for supercritical processes and UNIFAC conditions for separation processes are used.

Among the alternatives evaluated, distillation columns is less energy demandant (545 kW/t biodiésel) and use less equipments. Additionally, two options were raised with glycerol, one of these was produce USP grade purity and other was mixed with methanol and reach necessary conditions to introduce into a process of producing additives for diesel (6:1 methanol / glycerol, 1500 psi and 320 °C).

Keywords: Biodiésel, supercritical conditions, development, energy.

Contenido

Agradecimientos	ix
Resumen	xi
Abstract	xii
Contenido	xiii
Lista de figuras	xv
Lista de tablas	xviii
Introducción	1
Objetivos.....	4
Objetivo general	4
Objetivos específicos	4
1. Fundamentos teóricos	5
1.1 <i>El biodiésel en Colombia</i>	7
1.1.1 Normatividad colombiana	8
1.2 <i>Transesterificación de compuestos grasos</i>	10
1.3 <i>Procesos de producción de biodiésel</i>	11
1.3.1 Catálisis básica	11
1.3.2 Catálisis ácida	11
1.3.3 Catálisis heterogénea.....	12
1.3.4 Catálisis enzimática.....	13
1.3.5 Transesterificación con fluidos supercríticos	13
1.3.6 Intensificación de procesos	15
1.3.6.1 Destilación reactiva	15
1.3.6.2 Reacción extractiva	15
1.4 <i>Separación y purificación del biodiésel</i>	16
1.5 <i>Usos del glicerol</i>	16
1.6 <i>Modelos termodinámicos</i>	18
1.7 <i>Simulación de procesos</i>	19
1.7.1 Simulación proceso producción de biodiésel por catálisis alcalina.	20
1.7.2 Simulación proceso producción de biodiésel con metanol supercrítico	22
1.8 <i>Metodología</i>	23
1.9 <i>Comentarios y conclusiones</i>	25

2. Purificación de biodiésel: Separadores flash	27
2.1 Separadores flash: Análisis preliminar.....	29
2.2 Primera propuesta – Separadores flash.....	33
2.3 Segunda propuesta – Separadores flash.....	39
2.4 Tercera propuesta – Separadores flash.....	41
2.5 Cuarta propuesta – Separadores flash.....	43
2.6 Comentarios y conclusiones.....	44
3. Purificación de biodiésel: Columnas de destilación	45
3.1 Destilación: Análisis preliminar.....	47
3.2 Primera propuesta - Destilación.....	48
3.3 Segunda propuesta - Destilación.....	54
3.4 Tercera propuesta - Destilación.....	57
3.5 Comentarios y conclusiones.....	63
4. Integración energética de procesos	65
4.1 Comparación energética de las alternativas de purificación del biodiésel.....	67
4.2 Primera propuesta - Integración energética.....	68
4.2.1 Primera propuesta con glicerol grado USP.....	70
4.2.2 Primera propuesta con mezcla metanol - glicerol.....	73
4.3 Segunda propuesta - Integración energética.....	75
4.4 Tercera propuesta - Integración energética.....	79
4.4.1 Tercera propuesta con glicerol grado USP.....	81
4.4.2 Tercera propuesta con mezcla metanol - glicerol.....	83
4.5 Comentarios y conclusiones.....	86
5. Conclusiones y recomendaciones	87
5.1 Conclusiones.....	87
5.2 Recomendaciones.....	88
Anexo A: Preparación mezcla 6:1 metanol/glicerol a 1500 psi y 320 °C	90
Anexo B: Primera propuesta con separadores flash	91
Anexo C: Segunda propuesta con separadores flash	92
Anexo D: Tercera propuesta con separadores flash	93
Anexo E: Cuarta propuesta con separadores flash	94
Anexo F: Primera propuesta con columnas de destilación	95
Anexo G: Segunda propuesta con columnas de destilación	96
Anexo H: Tercera propuesta con columnas de destilación	97
Anexo I: Primera propuesta con integración energética	98
Anexo J: Segunda propuesta con integración energética	99
Anexo K: Tercera propuesta con integración energética	100
Bibliografía	102

Lista de figuras

<i>Figura 1-1: Distribución del porcentaje de mezcla de biodiésel en Colombia.....</i>	<i>8</i>
<i>Figura 1-2: Metanólisis de un compuesto graso.</i>	<i>10</i>
<i>Figura 1-3: Relación entre precio de venta y costo de producción del glicerol (Posada et al., 2012)</i>	<i>17</i>
<i>Figura 1-4: Usos principales del glicerol (Pagliario, 2008).</i>	<i>17</i>
<i>Figura 1-5: Pasos para la selección del modelo termodinámico (Carlson, 1996).</i>	<i>18</i>
<i>Figura 1-6: Diagrama de flujo del proceso alcalino de producción de biodiésel (Lee, 2010).....</i>	<i>20</i>
<i>Figura 1-7: Transesterificación a condiciones supercríticas.....</i>	<i>22</i>
<i>Figura 1-8: Diagrama de flujo de la metodología</i>	<i>24</i>
<i>Figura 2-1: Diagrama del análisis preliminar.....</i>	<i>30</i>
<i>Figura 2-2: Análisis de sensibilidad de la fracción de metanol en el vapor con variación de presión y temperatura.....</i>	<i>30</i>
<i>Figura 2-3: Diagrama ternario biodiésel-metanol-glicerol (25 psi y 142°C) base másica.</i>	<i>31</i>
<i>Figura 2-4 Separadores de petróleo crudo (Haddad, 2008).....</i>	<i>33</i>
<i>Figura 2-5: Sección de recuperación del metanol de la primera propuesta - sep. flash ..</i>	<i>34</i>
<i>Figura 2-6: Sección de purificación del biodiésel de la primera propuesta - sep. flash....</i>	<i>35</i>
<i>Figura 2-7: Equilibrio metil oleato (biodiésel) - metanol a 14,7 psi.</i>	<i>36</i>
<i>Figura 2-8: Equilibrio metanol - glicerol a 14,7 psi</i>	<i>37</i>
<i>Figura 2-9: Diagrama de proceso de la primera propuesta - separadores flash.....</i>	<i>37</i>
<i>Figura 2-10: Diagrama de proceso de la segunda propuesta - separadores flash</i>	<i>39</i>
<i>Figura 2-11: Diagrama de proceso de la tercera propuesta - separadores flash.....</i>	<i>41</i>
<i>Figura 2-12: Diagrama de proceso de la cuarta propuesta - separadores flash.....</i>	<i>43</i>
<i>Figura 3-1: Configuraciones tradicionales para separar una mezcla de 3 componentes.</i>	<i>47</i>
<i>Figura 3-2: Diagrama de proceso de la primera propuesta- destilación.</i>	<i>48</i>
<i>Figura 3-3: Diagrama ternario metanol- glicerol – metil oleato (biodiésel) en base molar, presión de 14,7 psi, LLE a 154 °C.</i>	<i>49</i>
<i>Figura 3-4: Diagrama ternario metanol- glicerol – metil oleato (biodiésel) en base másica, presión de 14,7 psi, LLE a 154 °C.</i>	<i>49</i>
<i>Figura 3-5: Equilibrio glicerol- biodiésel a 14,7psi – primera propuesta destilación.....</i>	<i>53</i>
<i>Figura 3-6: Diagrama de proceso de la segunda propuesta- destilación.....</i>	<i>54</i>
<i>Figura 3-7: Diagrama ternario metanol- glicerol – metil oleato (biodiésel) en base molar, presión de 14,7 psi, LLE a 142 °C.</i>	<i>55</i>

<i>Figura 3-8: Diagrama ternario metanol- glicerol – metil oleato (biodiésel) en base másica, presión de 14,7psi, LLE a 142°C.....</i>	<i>56</i>
<i>Figura 3-9: Tercera propuesta destilación sin recirculación a la columna.....</i>	<i>57</i>
<i>Figura 3-10: Tercera propuesta de destilación con recirculación a la columna.....</i>	<i>58</i>
<i>Figura 3-11: Perfil de temperatura de la columna C101 tercera propuesta de destilación.....</i>	<i>59</i>
<i>Figura 3-12: Perfil de concentraciones fase líquida – tercera propuesta destilación sin recirculación.....</i>	<i>60</i>
<i>Figura 3-13: Perfil de concentraciones fase líquida – tercera propuesta destilación con recirculación.....</i>	<i>60</i>
<i>Figura 3-14: Perfil de concentraciones fase vapor – tercera propuesta destilación sin recirculación.....</i>	<i>61</i>
<i>Figura 3-15: Perfil de concentraciones fase vapor – tercera propuesta destilación con recirculación.....</i>	<i>61</i>
<i>Figura 3-16: Diagrama ternario metanol- glicerol – metil oleato (biodiésel) en base másica, presión de 14,7 psi, LLE a 180°C.....</i>	<i>62</i>
<i>Figura 3-17: Diagrama ternario metanol- glicerol – metil oleato (biodiésel) en base molar, presión de 14,7 psi, LLE a 180°C.....</i>	<i>62</i>
<i>Figura 4-1: Comparación energética.....</i>	<i>67</i>
<i>Figura 4-2: Diagrama de proceso de la primera propuesta de integración energética.....</i>	<i>69</i>
<i>Figura 4-3: Curva compuesta de la primera propuesta de integración energética con glicerol grado USP.....</i>	<i>71</i>
<i>Figura 4-4: Curva gran compuesta de la primera propuesta de integración energética con glicerol grado USP.....</i>	<i>71</i>
<i>Figura 4-5: Red inicial de intercambio de calor de la primera propuesta de integración energética con glicerol grado USP.....</i>	<i>72</i>
<i>Figura 4-6: Red de intercambio de calor mejorada de la primera propuesta de integración energética con glicerol grado USP.....</i>	<i>72</i>
<i>Figura 4-7: Curva compuesta de la primera propuesta de integración energética con mezcla metanol – glicerol.....</i>	<i>73</i>
<i>Figura 4-8: Curva gran compuesta de la primera propuesta de integración energética con mezcla metanol – glicerol.....</i>	<i>74</i>
<i>Figura 4-9: Red inicial de intercambio de calor de la primera propuesta de integración energética con mezcla metanol – glicerol.....</i>	<i>74</i>
<i>Figura 4-10 Red de intercambio de calor mejorada de la primera propuesta de integración energética con mezcla metanol – glicerol.....</i>	<i>74</i>
<i>Figura 4-11: Diagrama de proceso de la segunda propuesta de integración energética.....</i>	<i>76</i>
<i>Figura 4-12: Curva compuesta de la segunda propuesta de integración energética con mezcla metanol – glicerol.....</i>	<i>78</i>
<i>Figura 4-13: Curva gran compuesta de la segunda propuesta de integración energética con mezcla metanol – glicerol.....</i>	<i>78</i>
<i>Figura 4-14: Red inicial de intercambio de calor de la segunda propuesta de integración energética con mezcla metanol – glicerol.....</i>	<i>78</i>

<i>Figura 4-15: Red de intercambio de calor mejorada de la segunda propuesta de integración energética con mezcla metanol – glicerol.....</i>	<i>79</i>
<i>Figura 4-16: Tercera propuesta destilación integrada con la sección de reacción.</i>	<i>80</i>
<i>Figura 4-17: Curva compuesta de la tercera propuesta de integración energética con glicerol grado USP.</i>	<i>82</i>
<i>Figura 4-18: Curva gran compuesta de la tercera propuesta de integración energética con glicerol grado USP.</i>	<i>82</i>
<i>Figura 4-19: Red inicial de intercambio de calor de la tercera propuesta de integración energética con glicerol grado USP.</i>	<i>82</i>
<i>Figura 4-20: Red de intercambio de calor mejorada de la tercera propuesta de integración energética con glicerol grado USP.</i>	<i>83</i>
<i>Figura 4-21: Curva compuesta de la tercera propuesta de integración energética con mezcla metanol – glicerol.</i>	<i>84</i>
<i>Figura 4-22: Curva gran compuesta de la tercera propuesta de integración energética con mezcla metanol – glicerol.</i>	<i>85</i>
<i>Figura 4-23: Red inicial de intercambio de calor de la tercera propuesta de integración energética con mezcla metanol – glicerol.</i>	<i>85</i>
<i>Figura 4-24: Red de intercambio de calor mejorada de la tercera propuesta de integración energética con mezcla metanol – glicerol.</i>	<i>85</i>

Lista de tablas

<i>Tabla 1-1: Requisitos del biodiésel para mezcla con diesel (RESOLUCIÓN No. 180782).</i>	9
<i>Tabla 1-2. Comparación entre los procesos de producción ((Fukuda, 2001; Marchetti, 2007).</i>	14
<i>Tabla 1-3. Programas computacionales de utilidad en el diseño de procesos.</i>	19
<i>Tabla 1-4: Principales corrientes del proceso alcalino de producción de biodiésel.</i>	21
<i>Tabla 1-5: Consumo energético en el proceso alcalino de producción de biodiésel.</i>	21
<i>Tabla 1-6: Resultados de la transesterificación a condiciones supercríticas</i>	23
<i>Tabla 1-7: Consumo energético en la preparación de materias primas y reacción.</i>	23
<i>Tabla 2-1: Especificaciones de la corriente de salida del reactor supercrítico.</i>	29
<i>Tabla 2-2 Análisis de sensibilidad de la pureza y la recuperación del metanol.</i>	31
<i>Tabla 2-3: Resultados preliminares del separador flash y el decantador.</i>	32
<i>Tabla 2-4: Condiciones de operación de los separadores flash de la primera propuesta - sep. flash</i>	34
<i>Tabla 2-5: Sección de recuperación del metanol de la primera propuesta - sep. flash</i>	35
<i>Tabla 2-6: Energía consumida para recuperación de metanol – primera propuesta sep. flash</i>	35
<i>Tabla 2-7: Resultados finales de la primera propuesta - separadores flash</i>	38
<i>Tabla 2-8: Consumo de energía total de la primera propuesta - separadores flash.</i>	38
<i>Tabla 2-9: Corrientes de entrada y salida de la sección de purificación del biodiésel de la segunda propuesta – sep. flash</i>	39
<i>Tabla 2-10: Resultados finales de la segunda propuesta - separadores flash.</i>	40
<i>Tabla 2-11: Consumo de energía total de la segunda propuesta - separadores flash.</i>	40
<i>Tabla 2-12: Resultados finales de la tercera propuesta - separadores flash</i>	42
<i>Tabla 2-13: Consumo de energía total de la tercera propuesta - separadores flash.</i>	42
<i>Tabla 2-14: Resultados finales de la cuarta propuesta - separadores flash.</i>	43
<i>Tabla 2-15: Consumo de energía total de la cuarta propuesta - separadores flash.</i>	44
<i>Tabla 3-1: Parámetros de la ecuación de Antoine para cálculo de las presiones de vapor.</i>	50
<i>Tabla 3-2: Calculo de la volatilidad relativa – Primera propuesta destilación.</i>	51
<i>Tabla 3-3: Número mínimo de etapas y reflujo mínimo – Primera propuesta destilación.</i>	51
<i>Tabla 3-4: Resultados columna C101 – primera propuesta destilación.</i>	52
<i>Tabla 3-5: Resultados finales primera propuesta destilación.</i>	53

<i>Tabla 3-6: Consumo de energía total – Primera propuesta destilación.</i>	54
<i>Tabla 3-7: Datos de diseño columna C201 de la segunda propuesta destilación.</i>	55
<i>Tabla 3-8: Número mínimo de etapas y reflujo mínimo segunda propuesta - destilación.</i>	55
<i>Tabla 3-9: Resultados finales de la segunda propuesta – destilación.</i>	56
<i>Tabla 3-10: Consumo de energía total – Segunda propuesta destilación.</i>	57
<i>Tabla 3-11: Comparación de recirculación – tercera propuesta de destilación.</i>	58
<i>Tabla 3-12: Análisis de sensibilidad para la temperatura del alimento de la columna C101.</i>	59
<i>Tabla 3-13: Consumo de energía total de la tercera propuesta – destilación.</i>	63
<i>Tabla 3-14: Resultados finales de la tercera propuesta – destilación.</i>	63
<i>Tabla 4-1: Comparación entre alternativas de separación flash y destilación.</i>	67
<i>Tabla 4-2: Resultados de la primera propuesta de integración energética.</i>	70
<i>Tabla 4-3: Corrientes empleadas en HEN de la primera propuesta de integración energética con glicerol grado USP.</i>	70
<i>Tabla 4-4: Corrientes de servicio empleadas en integración energética.</i>	71
<i>Tabla 4-5: Resultados de la integración energética de la primera propuesta con glicerol grado USP.</i>	72
<i>Tabla 4-6: Corrientes empleadas en HEN de la primera propuesta de integración energética con mezcla metanol – glicerol.</i>	73
<i>Tabla 4-7: Resultados de la integración energética de la primera propuesta con mezcla metanol – glicerol.</i>	75
<i>Tabla 4-8: Resultados de la segunda propuesta de integración energética.</i>	77
<i>Tabla 4-9: Corrientes empleadas en HEN de la segunda propuesta de integración energética con mezcla metanol – glicerol.</i>	77
<i>Tabla 4-10: Resultados de la integración energética de la segunda propuesta con mezcla metanol – glicerol.</i>	79
<i>Tabla 4-11: Resultados tercera propuesta destilación integrada con la sección de reacción.</i>	81
<i>Tabla 4-12: Corrientes empleadas en HEN de la tercera propuesta de integración energética con glicerol grado USP.</i>	81
<i>Tabla 4-13: Resultados de la integración energética de la tercera propuesta con glicerol grado USP.</i>	83
<i>Tabla 4-14: Corrientes empleadas en HEN de la tercera propuesta de integración energética con mezcla metanol – glicerol.</i>	84
<i>Tabla 4-15: Resultados de la integración energética de la tercera propuesta con mezcla metanol – glicerol.</i>	86
<i>Tabla 4-16: Consumo energético en producción y purificación de biodiésel, recuperación de metanol y aprovechamiento del glicerol.</i>	86
<i>Tabla A-0-1: Proceso de mezcla metanol/glicerol.</i>	90
<i>Tabla A-0-2: Resultados de mezcla metanol/glicerol.</i>	90

Introducción

El uso de biocombustibles es un tema que está tomando amplia importancia a nivel mundial, ya que dentro de las energías alternativas estos representan una opción bastante amigable con el medio ambiente en comparación con los combustibles fósiles. Dentro de estos biocombustibles encontramos el biodiésel, el cual ya es una opción contemplada legalmente a nivel internacional y nacional debido a que puede mezclarse con el diesel de origen fósil para su uso en motores, e incluso sustituirlo totalmente si se adaptan éstos convenientemente. En Colombia, ha tomado auge importante debido a la normatividad que se ha implementado sobre las mezclas de combustibles fósiles con biocombustibles. (García et al., 2012)

Si bien es cierto que a nivel nacional ya se aprobaron varias normas a partir de 2008 (Resolución 91664 de 2012, Resolución 90932 de 2013), la mayoría de las plantas actuales emplean catalizadores, lo que representa un costo importante, tanto en la producción como en la purificación del biodiésel, esto sin mencionar el costo de separar materias primas en exceso del coproducto. En Colombia hay 9 plantas de biodiésel, que emplean como materia prima el aceite de palma, la mayoría de estas plantas emplean un proceso de producción con catalizadores como hidróxido de sodio y metóxido de sodio. Según la Federación Nacional de Biocombustibles en todo el país ya se emplea mezclas de biodiésel, y adicional en sus estadísticas muestran un crecimiento continuo de la producción anual de biodiésel, lo cual es indicador que el mercado de los biocombustibles es relevante para el país. (Fedebiocombustible, 2013)

Actualmente se están planteando propuestas de mejoras tecnológicas en los procesos con la intención de que estos sean cada vez más amigables con el medio ambiente, bien sea minimizando residuos, optimizando el uso de energía, empleando biocombustibles o haciendo cambios hacia tecnologías “más limpias”. En este trabajo se propone una alternativa de purificación de biodiésel y recuperación de glicerol enfocada en aprovechar la energía con la que salen los efluentes de un proceso a condiciones supercríticas. En la producción de biodiésel por transesterificación con metanol supercrítico hay una sola corriente de salida la cual contiene biodiésel, glicerol y un alto porcentaje de metanol. En primer lugar se debe purificar el biodiésel que es el producto principal luego recuperar la mayor cantidad de metanol y posteriormente el glicerol. Si se tiene en cuenta que el glicerol tiene un bajo valor agregado, este puede ser transformado en otros productos de alto valor agregado como son los obtenidos por su oxidación, hidrogenólisis, eterificación, pirolisis y gasificación o purificarlo a grado técnico (98%) ó

grado USP (99.7%) (Posada et al., 2010). Para realizar la transformación y/o purificación de glicerol, recuperar el metanol y purificar el biodiésel se requiere energía y como éstos salen del reactor a condiciones supercríticas, alta temperatura (330 °C) y alta presión (3500 psi), se propone evaluar el aprovechamiento de estas condiciones y generar una alternativa donde se utilice la energía de forma más apropiada, favoreciendo el proceso supercrítico de producción de biodiésel.

Los procesos empleados tradicionalmente para la producción de biodiésel son de dos tipos, con catalizador y sin catalizador; entre los que usan catalizadores están los ácidos, básicos y enzimáticos, y los que no utilizan catalizador, que son las alcoholisis supercríticas. Cada uno de los anteriores procesos tienen ventajas y desventajas. Si se observa desde un panorama general, se puede decir que el problema más relevante en los métodos catalizados es la separación y recuperación del catalizador cuando esté es homogéneo y el alto costo si es heterogéneo, también está el inconveniente de reacciones colaterales debidas al pH del medio. Con respecto a los procesos sin catalizador a pesar de que presentan conversiones alrededor del 99%, estos son costosos debido al alto consumo de energía. Por lo tanto, si en la transesterificación con alcohol supercrítico se hace un aprovechamiento energético, este se convertiría en un proceso más eficiente desde el punto de vista energético y posiblemente podría entrar a competir en la industria.

La alcoholisis supercrítica resulta ser un buen foco de investigación en el campo de producción de biocombustibles y es bastante interesante evaluar si las condiciones de la corriente de salida pueden ser aprovechadas directamente a la separación y/o transformación del glicerol.

En este trabajo se propone un diseño conceptual de la purificación de biodiésel y aprovechamiento del glicerol obtenido por transesterificación de aceite de palma con metanol en fase supercrítica, y su evaluación mediante la simulación utilizando Aspen Plus™, que permitirá la comparación en el gasto energético necesario para purificar el biodiésel, separar el metanol y purificar o transformar la glicerol desde condiciones supercríticas y compararlo con el gasto energético de un proceso convencional con catalizador.

En el Departamento de Ingeniería Química y Ambiental de la Universidad Nacional de Colombia se han realizado varias investigaciones sobre la producción del biodiésel:

Tesis de Doctorado “Producción de esteres metílicos de ácidos grasos en un reactor de película líquida descendente” (Narváez, 2006)

Tesis de Doctorado “Producción de biodiésel por extracción reactiva” (Cadavid, 2011)

Tesis de Maestría “Estudio de un proceso continuo para la metanólisis del aceite de palma en condiciones supercríticas” (Rodríguez, 2009).

Este trabajo se inserta en las investigaciones realizadas en este campo y contribuye al establecimiento y evaluación de condiciones para la separación y purificación del biodiésel, recuperación del metanol y aprovechamiento del glicerol.

El presente trabajo de investigación está estructurado de la siguiente manera:

En el capítulo 1, se presenta el enfoque general del biodiésel en Colombia y los principales conceptos, teoría y procesos de producción y purificación de biodiésel y los principales usos del glicerol. Adicional a esto se presentan las generalidades de la simulación y los modelos termodinámicos empleados y la metodología a seguir en este trabajo.

En el capítulo 2, se presentan varios diseños conceptuales de la purificación del biodiésel enfocado en separadores flash, se describe el paso a paso de cómo se propuso cada diseño partiendo de la corriente de salida de reactor supercrítico hasta llegar a la purificación del biodiésel y el aprovechamiento del glicerol, presentando en cada opción los resultados de la simulación con Aspen Plus™ hasta llegar a una opción viable y comparable con los procesos tradicionales de producción y purificación de biodiésel.

En el capítulo 3, se plantean otros diseños conceptuales de la purificación de biodiésel pero con columnas de destilación como base del proceso, se presentan los cálculos preliminares para el cálculo de estas columnas y su posterior simulación y luego se calcula el gasto energético para compararlos con los demás procesos descritos.

En el capítulo 4, se hace un acoplamiento de la reacción con los procesos de purificación que emplearon menor cantidad de energía y finalmente se presenta la comparación entre los procesos de purificación planteados en esta investigación y el proceso tradicional desde el punto de vista energético.

En el capítulo 5, se establecen las conclusiones de esta tesis de maestría y algunas recomendaciones para trabajos futuros.

En el final de este trabajo se presentan las referencias que se tuvieron en cuenta para el desarrollo de esta investigación, junto con los anexos con información detallada y complementaria.

Objetivos

Objetivo general

Evaluar una alternativa viable de purificación de biodiésel obtenido por transesterificación de aceite de palma con metanol supercrítico.

Objetivos específicos

Evaluar modelos termodinámicos apropiados para calcular las propiedades del biodiésel y del aceite de palma a las condiciones del proceso (fluido supercrítico).

Diseñar una estrategia de separación y realizar la simulación en ASPEN PLUS®.

Comparar, desde el punto de vista energético, el proceso con fluidos supercríticos con procesos tradicionales en los que se obtienen los mismos productos.

1. Fundamentos teóricos

En este capítulo se presentan las generalidades del biodiésel en Colombia junto con la normatividad legal para que éste se pueda distribuir en el país.

También se explican los diferentes procesos de producción y separación del biodiésel y las posibles opciones de aprovechamiento del glicerol.

Finalmente se muestran los programas de simulación, la selección de los modelos termodinámicos empleados y la metodología.

1.1 El biodiésel en Colombia

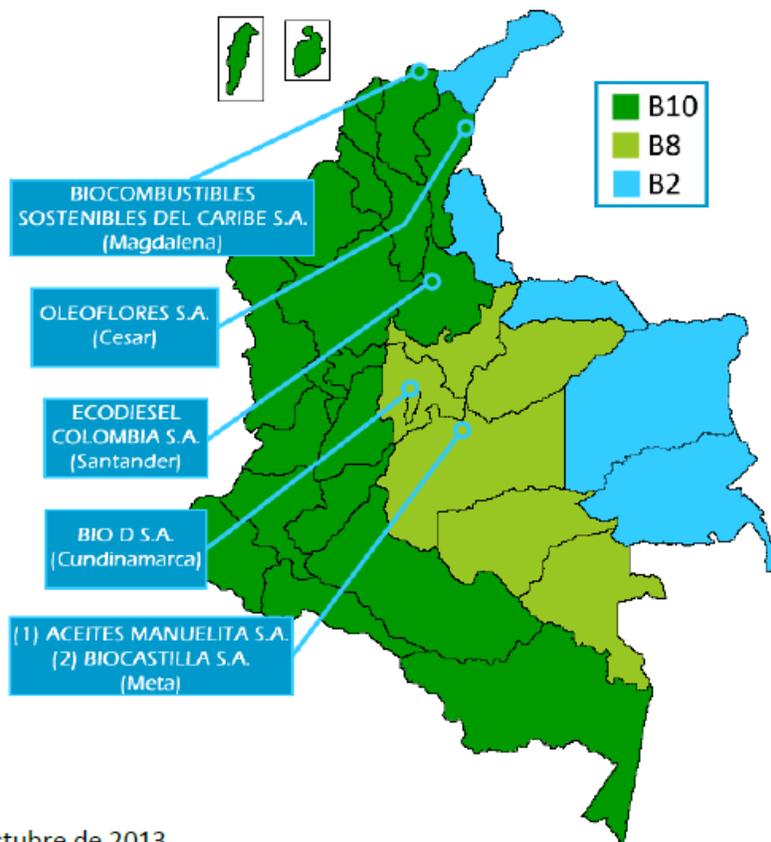
En Colombia se producen dos tipos de biocombustibles, la biogasolina y el biodiésel, los cuales provienen de la caña de azúcar y la palma de aceite, respectivamente. Por medio de la metodología internacional de evaluación de impacto ambiental, descrita en la Norma Internacional ISO 14040 “Gestión ambiental análisis de ciclo de vida. Principios y marco de referencia”, se encontró que en Colombia la cadena de producción del biodiésel podría reducir hasta un 83% las emisiones de gases de efecto invernadero (GEI), comparada con la del diesel de origen fósil y la biogasolina podría reducir hasta un 74%, comparado con la cadena de producción de la gasolina de origen fósil (Biocombustibles Hoy, 2013).

Estos resultados fueron presentados por el consorcio CUE (Centro Nacional de Producción Más Limpia, Universidad Pontificia Bolivariana, Swiss Federal Laboratories for Materials Science and Technology Empa) y muestra que Colombia, en cuanto a posibilidad de reducción de gases efecto invernadero, es líder frente a los mayores productores de biocombustibles del mundo, como es el caso del etanol a partir de maíz en Estados Unidos (posibilidad de reducción de GEI del 10%); biogasolina a partir de caña de azúcar en Brasil (posibilidad de reducción de GEI del 65%) y el biodiésel de Estados (posibilidad de reducción de GEI del 44%). Lo que significa que Colombia tiene una gran oportunidad en la industria de los biocombustibles lo que podría afectar positivamente la economía del país (Biocombustibles Hoy, 2013).

A nivel nacional están en funcionamiento 9 plantas de producción de biodiésel, las cuales han ido aumentando su nivel de producción anual desde la aprobación del uso de mezclas diesel/biodiésel en el territorio nacional (Ley 939/04, Resolución 180782, Resolución 181780 y resolución 120812). La mayoría de estas plantas emplean catalizadores homogéneos, lo que representa un costo importante, tanto en la producción como en la purificación del biodiésel, esto sin mencionar el costo de separar la materia prima en exceso (metanol) del coproducto (glicerol).

En la figura 1-1 se presenta la distribución actual de la mezcla de diesel/biodiésel en el país, la letra B representa el biodiésel y XX representa el porcentaje en volumen (% vol.) de biodiésel en la mezcla, también se muestra la ubicación de las plantas actualmente en funcionamiento en Colombia. Se observa que en todo el territorio ya se emplean éstas, lo cual es indicador que los biocombustibles se están convirtiendo en uno de los mercados relevantes en el país.

Figura 1-1: Distribución del porcentaje de mezcla de biodiésel en Colombia.



Fuente: Fedebiocombustible, 2013

1.1.1 Normatividad colombiana

La normatividad colombiana (ICONTEC, 2006) en la NTC 5444 define los conceptos y las especificaciones (Tabla 1-1) que el biodiésel debe cumplir para poder realizar mezclas a nivel industrial.

Biodiésel. Son mezclas de mono - alquil ésteres de los ácidos grasos de cadena larga derivados de aceites vegetales y grasas animales.

Diesel. Son mezclas de hidrocarburos de cadena entre 10 átomos y 28 átomos de carbono constituidas por fracciones provenientes de diferentes procesos de refinación del petróleo tales como destilación atmosférica, hidrocrackeo, etc., que se utilizan como combustible en motores tipo diesel, como los que utilizan los vehículos de transporte terrestre. También puede ser usado en máquinas tipo diesel de trabajo medio y pesado que operan, en actividades de explotación agrícola, minera, construcción de vías, unidades de generación eléctrica, entre otras.

Mezclas biodiésel - diesel (BXX). Son mezclas de biodiésel con diesel en diferentes proporciones. La letra B representa el biodiésel y XX representa el porcentaje en volumen (% vol.) de biodiésel en la mezcla.

Tabla 1-1: Requisitos del biodiésel para mezcla con diesel (RESOLUCIÓN No. 180782)

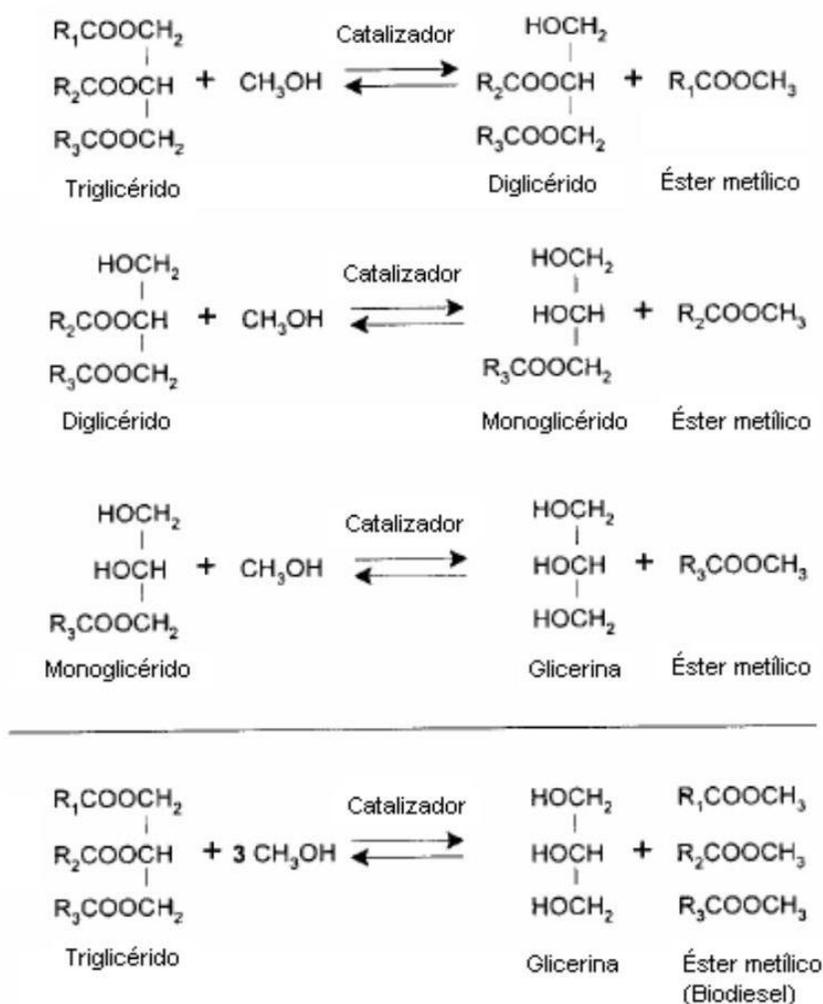
PARÁMETRO	UNIDADES	ESPECIFICACIÓN	MÉTODOS DE ENSAYO
Densidad a 15 °C	Kg/m ³	860 – 900	ASTM D 4052 ASTM D 1298 ASTM D 287 ISO 3675 ISO 12185
Número de cetano	Cetanos	47 mínimo	ASTM D 613 ISO 5165
Índice de cetano	Cetanos	49 mínimo	ISO 4264
Viscosidad (cinemática a 40 °C)	mm ² /s	1,9 – 5,0	ASTM D 445 ISO 3104
Agua y sedimentos	% en volumen	0,05 máximo	ASTM D 1796 ASTM D 2709
Contenido de agua	mg/kg	500 máximo	ASTM E 203 ; ASTM D 95 ISO 12937
Punto de inflamación	°C	120 mínimo	ASTM D 93 ; ISO 2719
Corrosión lámina de cobre	Unidad	1	ASTM D 130 ISO 2160
Estabilidad a la oxidación	mg/100 ml	Reportar	ASTM D 2274
	Horas	6 mínimo	EN 14112
Cenizas sulfatadas	% en masa	0,02 máximo	ASTM D 874 ISO 3987
Contenido de azufre	mg/kg	10 máximo	ASTM D 5453 ISO 4260 ; ISO 20846 ISO 20884 ; ISO 8754
Contenido de fósforo	% en masa	0,001 máximo	ASTM D 4951 ISO 14107
Rango de destilación	°C	max 360	ASTM D 86 ; ASTM D 1160 ISO 3405
Número ácido	mg de KOH/g	0,8 máximo	ASTM D 974 ; ASTM D 664 ISO 6618
Temperatura de Obturación del filtro frío (CFPP)	°C	Reportar	ASTM D6371 EN 116
Punto de nube/ enturbiamiento	°C	Reportar	ASTM D 2500 ISO 3015
Punto de fluidez	°C	Reportar	ASTM D 97 ASTM D 5949
Carbón residual	% en masa	0,3 máximo	ASTM D 4530 ISO 10370
Contenido de metales sodio y potasio	mg/kg	5 máximo	EN 14108 EN 14109
Glicerina libre y total	% en masa	0,02/0,25	ASTM D 6584 ; ISO 14105 ISO 14106
Poder calorífico bruto y neto	MJ/kg	Reportar	ASTM D 240
Contenido de metanol o etanol	% en masa	0,2 máximo	ASTM D 4815 ISO 14110
Contenido de éster	% en masa	96,5 mínimo	EN 14103
Índice de yodo		120 máximo	EN 14111

1.2 Transesterificación de compuestos grasos

La transesterificación es un proceso mediante el cual se desplaza el alcohol de un éster por otro alcohol, en un proceso similar a la hidrólisis. Si el alcohol que se usa es metanol, se habla de metanólisis. Estos ésteres metílicos son los componentes del biodiésel, aunque si fuese una etanólisis sería ésteres etílicos por lo cual si generalizamos se podría decir que el biodiésel son ésteres de ácidos grasos, que dependerán del alcohol con el cual se realice la transesterificación.

La transesterificación de un compuesto graso es el resultado de tres reacciones reversibles consecutivas: transesterificación parcial del triglicérido (TG) para formar el diglicérido (DG), transesterificación parcial del DG para formar el monoglicérido (MG), y transesterificación parcial del monoglicérido para formar el éster metílico y glicerol, siguiendo el proceso presentado en la figura 1-2.

Figura 1-2: Metanólisis de un compuesto graso.



1.3 Procesos de producción de biodiésel

Existen diferentes procesos para llevar a cabo la reacción de transesterificación, por catálisis ácida, básica o enzimática, o por procesos no catalizados como la alcoholísis supercrítica.

1.3.1 Catálisis básica

La reacción de transesterificación puede emplear catalizadores alcalinos los cuales presentan ventajas como la velocidad y condiciones de reacción moderadas y desventajas como la formación de jabones, dificultad en la separación del catalizador, de los subproductos y dificultad en la purificación del biodiésel. Los jabones se producen cuando se emplean NaOH ó KOH, pero si se emplean alcóxidos como metóxido de sodio, etóxido de sodio ó propóxido de sodio se evita la reacción de saponificación, ya que el ion hidróxido solo aparece como impureza.

Las generalidades más relevantes de este proceso son:

Relación molar alcohol – aceite: Está entre 1:1 y 6:1, siendo ésta última la más utilizada. Los alcoholes más comúnmente empleados son metanol y etanol, y los aceites vegetales como maíz, canola, cacahuete, girasol, soja, oliva, palma, entre otros.

La presencia de agua en la transesterificación básica ocasiona la producción de jabón lo cual incrementa la viscosidad por la formación de geles.

La temperatura a la que se realiza esta reacción es por lo general 60 °C, vale la pena aclarar que ésta depende del catalizador y por lo tanto puede variar en un intervalo entre 25 °C y 120 °C (Montoya, 2008).

El porcentaje de catalizador varía entre 0,5% y 1% p/p con respecto al aceite (Barnwal et al., 2005), dependiendo del tipo de aceite y el contenido de ácidos grasos libres.

La transesterificación básica es muy lenta en los primeros minutos debido a la baja solubilidad alcohol-aceite pero en los siguientes minutos se vuelve muy rápida. Es más rápida que cuando se usa la misma cantidad de catalizador ácido (Fukuda et al., 2001).

1.3.2 Catálisis ácida

La transesterificación ácida es más lenta que la básica y tiene condiciones de reacción más exigentes. A continuación se presentan algunas generalidades:

La temperatura de reacción oscila entre 55 °C y 80 °C, e incluso en casos donde se emplea butanol la temperatura necesita incrementarse hasta 117 °C (Marchetti et al., 2007).

El ácido más comúnmente usado es el ácido sulfúrico, en una concentración entre 0,5% y 1% mol, algunas veces se emplea ácido sulfónico el cual tiene alto rendimiento pero la velocidad de reacción es lenta.

El tiempo de reacción se ve altamente afectado por la temperatura de reacción, puede disminuir de 20 h a 3 h pasando de una temperatura de 78 °C a 117 °C (Marchetti et al., 2007) y aún si se incrementara más la temperatura y la presión podrían alcanzar altas conversiones en termino de 15 minutos (Loter et al., 2005).

La relación molar alcohol aceite más común es de 30:1, lo que la pone en desventaja frente a la catálisis básica ya que al ser tan alta incrementa la capacidad de los equipos y el costo de recuperación del alcohol.

1.3.3 Catálisis heterogénea

En la catálisis heterogénea los estudios demuestran que existen variedad de opciones subdivididas de la siguiente forma:

Catalizadores heterogéneos básicos:

- Óxidos de metales alcalinotérreos y derivados, como MgO SrO, CaO,
- Elementos del grupo IIIA, particularmente el Al_2O_3 es altamente usado soportado con otros óxidos metálicos, haluros, nitratos y aleaciones
- Catalizadores de carbono: derivados de carbohidratos D-glucosa, sacarosa, celulosa y almidón.
- Metales alcalinos insertados en zeolitas básicas (Na^+ , K)
- Óxidos de metales de transición y sus derivados: ZnO, TiO_2 .

Catalizadores heterogéneos ácidos:

- Oxido de circonio ZrO_2
- Resinas de intercambio catiónicas
- Óxidos sulfatados ZrO_2/SO_4^{2-} , TiO_2/SO_4^{2-}

En cuanto a sus condiciones de reacción, éstas son muy variables dependiendo del catalizador, la temperatura puede variar desde 40 °C hasta 200 °C, la relación alcohol: aceite pueden ir de 3:1 a 55:1, los porcentajes de catalizador pueden variar desde el 0,2% hasta 5%, y los tiempos entre menos de 1 h hasta 20 h. Por lo general se pueden alcanzar rendimientos elevados y algunos de estos catalizadores se pueden emplear hasta en 5 ciclos (Lam et al., 2010).

La ventaja de este tipo de catálisis está en que se simplifica el tratamiento posterior de los productos resultando un proceso económico en la purificación / separación y no produce jabón. La desventaja es el costo del catalizador y su reposición.

1.3.4 Catálisis enzimática

La biocatálisis o catálisis enzimática en biodiésel se ha convertido en un tema de investigación interesante debido a su variedad y ventajas frente a la producción convencional de biodiésel. Al igual que en todos los demás procesos presenta también desventajas que actualmente están siendo investigadas para minimizar su impacto.

Comparando este proceso con la catálisis básica, éste presenta ventajas como la temperatura de reacción más baja, entre 30- 40 °C, la presencia de agua y de ácidos libres no afecta la reacción, el rendimiento de la reacción es más alta. Presenta desventajas como costos del catalizador elevados y tiempos de reacción largos, hasta de 90 h (Fukuda et al., 2001).

Una forma de disminuir los costos de producción de biodiésel utilizando biocatalizadores, es a través del uso de enzimas económicas, como aquellas derivadas de las plantas, una opción es el látex de papaya (*Carica papaya*) con condiciones reportadas para la transesterificación con etanol y butanol de 50 °C, actividad de agua entre 0,184 -0,305 y una relación alcohol aceite superior a 4:1 (Figueroa et al., 2005).

1.3.5 Transesterificación con fluidos supercríticos

Para la producción de biodiésel por transesterificación supercrítica pueden usarse diferentes fluidos. Una opción es el dióxido de carbono o directamente emplear los alcoholes en estado supercrítico. Los alcoholes más empleados son los de cadena corta como metanol, etanol, 1-propanol, 1-butanol con relaciones molares alcohol aceite: 42:1, temperaturas desde 200 °C y presiones desde 80 bar hasta 250 bar alcanzando conversiones de casi el 100% en término de pocos minutos (Santana et al., 2012).

Las ventajas de este tipo de procesos es que disminuye los problemas de solubilidad y transporte de masa entre los reactivos y no utiliza catalizador. Una comparación entre los posibles métodos de reacción para la producción de biodiésel se muestra en la Tabla 1-2 (Rodríguez, 2009).

En el caso de los procesos con alcoholes supercríticos, debido al alto rendimiento de la reacción, no se tendrá ácidos grasos ni aceites en la corriente de salida; solo se tendrá alcohol, glicerol y biodiésel, a altas condiciones de presión y temperatura.

La transesterificación de triglicéridos (moléculas no polares) con un alcohol (molécula polar) es una reacción heterogénea de dos fases líquidas a bajas temperaturas debido a la miscibilidad incompleta de los componentes polares y no polares, pero en condiciones supercríticas la mezcla se convierte en una fase homogénea,

Por lo tanto las ventajas de emplear un proceso supercrítico son:

Alto rendimiento de la reacción, por lo tanto no se tendrán presencia de aceites o ácidos grasos a la salida del reactor lo que facilitará la purificación del biodiésel.

Se puede aprovechar las condiciones de salida del reactor (alta presión y temperatura) para realizar la posterior purificación del biodiésel y la separación del metanol y glicerol.

La velocidad de reacción es alta por lo tanto el tamaño del reactor no aumentara por este motivo.

Es una alternativa amigable con el medio ambiente ya que se no generará aguas residuales ni gases efecto invernadero en comparación con los otros procesos de producción de biodiésel.

La presencia de impurezas en los reactivos como ácidos grasos libres o agua no afectará la reacción a condiciones supercríticas.

No se generan productos indeseados como jabones u otros que se generan cuando se emplean catalizadores.

Al no usar catalizadores se eliminan etapas del proceso de separación y tratamiento (neutralización, reactivación, otros) de éstos.

Las desventajas son:

El manejo de altas presiones implica el uso de equipos especiales que resultan costosos. La alta temperatura de reacción implica un gasto energético importante en comparación con un proceso no supercrítico.

La alta relación alcohol: aceite implica un aumento en el tamaño de los equipos y por las temperaturas puede implicar una evaporación de alcohol.

Tabla 1-2. Comparación entre los procesos de producción ((Fukuda, 2001; Marchetti, 2007).

Característica	Catálisis homogénea	Catálisis enzimática	Catálisis heterogénea	Alcohol Supercrítico
Tiempo de reacción	0.5-4 h	1-8 h	0.5-3 h	120-240 s
Condiciones de reacción	0.1 MPa, 30-65°C	0.1 MPa, 35-40°C	0.1-5 MPa, 30-200°C	>8.09 MPa, >239.4°C
Catalizador	Ácido o álcali	Lipasa inmovilizada	Óxido o carbonato metálico	Ninguno
Ácidos grasos libres se transforman en	Jabones	FAME	FAME	FAME
El agua en las materias primas	Interfiere en la reacción	No influye	Interfiere en la reacción	No Influye
Rendimiento de FAME	Normal a alto	Bajo a alto	Normal	Alto
Productos que se deben remover para purificación	Metanol, catalizador, jabones	Metanol o acetato de metilo	Metanol	Metanol
Desechos	Aguas residuales	Ninguno	Ninguno	Ninguno
Recuperación de glicerol	Difícil	Fácil	Difícil	Fácil
Pureza de la glicerina	Baja	Normal o triacetilglicerol como subproducto	Baja a normal	Alta
Purificación de FAME	Lavados sucesivos	Ninguna	Lavados sucesivos	Ninguna
Costo del catalizador	Bajo	Alto	Bajo	No es necesario
Proceso	Complicado	Complicado	Complicado	Simple

1.3.6 Intensificación de procesos

La intensificación de procesos es una tendencia emergente en ingeniería química que tiene como objeto conseguir una reducción significativa en el tamaño de las plantas químicas para una producción determinada. La forma de conseguir la reducción es bien disminuyendo el tamaño de los equipos y/o el número de operaciones básicas del proceso o bien empleando equipos multifunción. La intensificación de procesos se basa en el desarrollo de tecnologías de menor tamaño, más limpias y más eficientes energéticamente.

1.3.6.1 Destilación reactiva

En la producción de biodiésel también se han empleado métodos en los que la reacción y la separación se efectúan en un mismo equipo simultáneamente, como es el caso de la destilación reactiva. Para este efecto existen diferentes metodologías para su diseño, como es el caso del método por análisis de estática presentado por Pisarenko y colaboradores (2001), donde se considera que la destilación reactiva es una sucesión de operaciones de reacción y separación donde el producto de la reacción se convierte en una mezcla pseudoinicial para la separación.

Este tipo de operaciones ayuda a minimizar el gasto energético debido a que aumenta la selectividad, el rendimiento y la transferencia de masa. Se emplean relaciones molares alcohol - aceite bajas (4:1) y se alcanzan conversiones superiores a 91,7% peso extrayendo el biodiésel a 65 °C por el fondo de la columna (Singh et al., 2004) pero también presenta desventajas fuertes como el diseño del proceso, ya que éste requiere lazos de control robustos y por tanto costosos.

1.3.6.2 Reacción extractiva

En la reacción extractiva el objetivo principal es la síntesis de productos químicos, es decir, implementar la componente de reacción, y adicionar la componente de separación para lograr la extracción selectiva de compuestos intermedios o productos. Esta separación in-situ conlleva a una reconcentración de reactivos con lo cual “se engaña” el equilibrio químico (en el caso de reacciones reversibles) llegando a conversiones más elevadas. Además del efecto sinérgico alcanzado por la combinación de reacción y separación, tiene la ventaja de llevar a cabo el proceso en un solo equipo.

La Reacción Extracción es una buena opción en el caso de la producción de biodiésel debido a la miscibilidad parcial de las fases líquidas que se puede dar naturalmente dentro del sistema de reacción (Cadavid, 2011). De esta forma se logra la separación selectiva de compuestos intermedios o productos y se evitan reacciones posteriores dando como resultado un mayor rendimiento (Rivera et al., 2004).

1.4 Separación y purificación del biodiésel

Los métodos de separación empleados en la producción de biodiésel dependen de varios aspectos como composición de la corriente de salida del reactor, productos, subproductos y reactivo en exceso, el estado del catalizador (homogéneo, heterogéneo) y las condiciones de reacción (presión y temperatura).

En los procesos industriales con catalizadores homogéneos, luego de salir del reactor, se retira el glicerol por separación de fases obteniéndose biodiésel, luego se recupera el metanol por destilación y se recircula, en seguida se hace un lavado para retirar el catalizador y una neutralización y por último se separa el agua y el biodiésel por destilación, dependiendo de la composición se debe realizar a vacío para alcanzar una pureza adecuada de biodiésel.

En los procesos heterogéneos a diferencia de los homogéneos en estos no se debe hacer lavado y neutralización, pero en caso de biocatalizadores también tendrá agua, la cual se deberá retirar.

Adicional a estos procesos donde la reacción y separación son aislados, también existen los procesos que integran las dos operaciones en un equipo (Sección 1.3.6), lo cual es una ventaja desde el punto de vista de cantidad de equipos. El diseño de estos equipos es riguroso y en cierta medida costoso con respecto a los tradicionales y en estos casos, a pesar de que se realiza una separación previa, se necesitará otros equipos adicionales para la completa purificación de biodiésel y glicerol.

1.5 Usos del glicerol

Por lo general en los procesos de producción de biodiésel, el glicerol se encuentra como un subproducto de bajo costo, pero que se puede transformar para darle valor agregado, para esto se toman varias opciones de transformación y se realiza una evaluación técnico económica, se usa como variable de comparación la relación entre precio de venta y costo de producción a partir de una corriente de glicerol al 60% p/p. Los resultados obtenidos se presentan en la figura 1-3 (Posada et al., 2012), donde se muestra que los procesos de mayor utilidad son la transformación de glicerol a propanediol ó a ácido láctico, o la purificación a grado USP. Si se analiza el panorama mundial de uso del glicerol (ver figura 1-4), se puede decir que una de la formas como más se comercializa el glicerol es como grado USP, para usos en las industrias farmacéutica y cosmética, lo que representan más del 30% (Pagliario, 2008).

En esta tesis de maestría, además de la purificación del biodiésel según normatividad, también se consideran dos opciones de uso del glicerol la primera es la purificación del glicerol a grado USP y la segunda opción es hacer una mezcla metanol/ glicerol (6:1 molar) a 1500 psi y 320 °C que es la corriente de entrada a un proceso de producción de aditivos para diesel (Rodríguez, 2013); esto con el fin de lograr un proceso integrado y

que la producción de biodiésel a condiciones supercríticas sea una alternativa viable contemplándolo como una opción con 2 productos de alto valor agregado.

Figura 1-3: Relación entre precio de venta y costo de producción del glicerol (Posada et al., 2012).

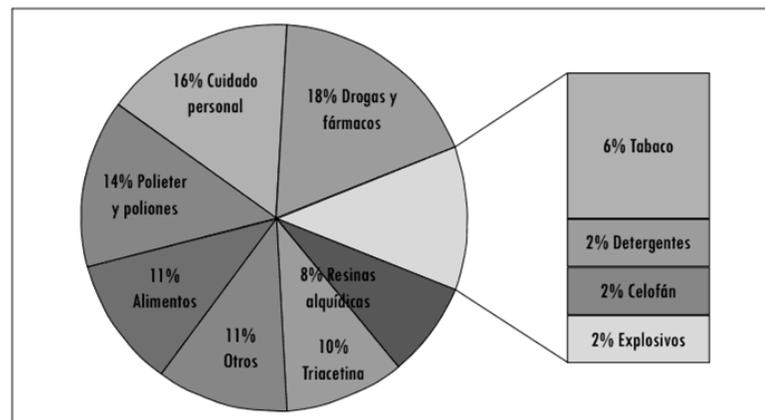


En lo referente a los aditivos para biodiésel, existen de varios tipos:

- ✓ Aditivos para disminuir incrustaciones y depósitos
- ✓ Aditivos para mejorar el rendimiento a baja temperatura
- ✓ Aditivos para estabilidad
- ✓ Aditivos para el número de cetano
- ✓ Aditivos para lubricación

Los cuales serán estudiados en la tesis de doctorado del ingeniero Ignacio Rodríguez ya que dentro de los interrogantes de su investigación está “¿Cuál es el aditivo para biodiésel que se puede producir?” (Rodríguez, 2013). Este proyecto aporta a la determinación del gasto energético para llevar la mezcla a las condiciones de reacción a las cuales se realizara toda la experimentación para producir el aditivo.

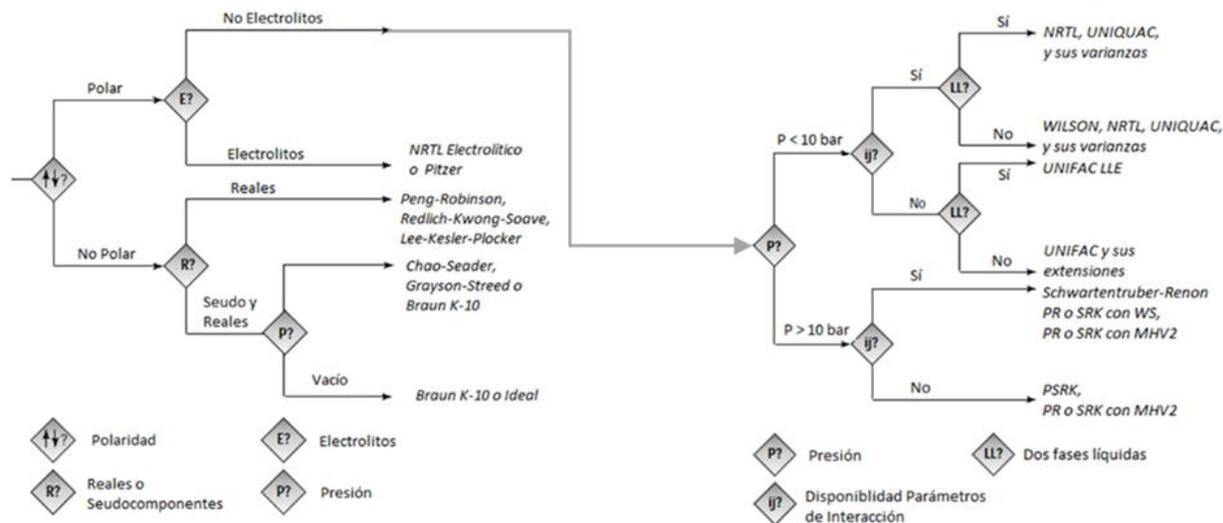
Figura 1-4: Usos principales del glicerol (Pagliario, 2008).



1.6 Modelos termodinámicos

La modelación de procesos utilizando simuladores se ha convertido en un apoyo para el diseño conceptual de procesos químicos. Un paso fundamental es la definición y selección de los modelos termodinámicos que se ajusten adecuadamente a las condiciones del proceso, para esto algunos autores han propuesto arboles de decisión con parámetros y criterios que ayudan a definir de manera adecuada este modelo. El método de selección más reconocido es el desarrollado por Eric Carlson, ingeniero de Aspen Technology®, que se presenta en la figura 1-5.

Figura 1-5: Pasos para la selección del modelo termodinámico (Carlson, 1996).



Para iniciar a emplear el árbol de decisión se define, desde el punto de vista molecular, que el metil oleato (biodiésel) es una molécula no polar, el glicerol es polar y el metanol es polar no electrolito y se van a trabajar a diferentes presiones inferiores y superiores a 10 bar. En ambos casos no se conoce la totalidad de los parámetros de interacción y adicionalmente el sistema presenta dos fases líquidas dependiendo de las condiciones, lo que conduce a que el modelo que se recomendaría para este sistema a presiones inferiores a 10 bar es UNIFAC LLE y a presiones mayores a 10 bar es Peng-Robinson (PR), Predictive Redlich-Kwong-Soave (PRKS) ó Redlich-Kwong-Soave con modified Huron-Vidal-2 mixing rule (RKS con MHV2).

Adicionalmente, al revisar en la literatura de los sistemas de metanol, glicerol y metil ésteres a condiciones supercríticas, se encuentra que se ha estudiado por Shimoyama y colaboradores (2007), donde presentan medidas experimentales de la composición de las fases coexistentes líquido – vapor y la correlación de resultados usando la ecuación de estado de Peng-Robinson. También Zeng y colaboradores (2012) realizan un estudio

de la producción de biodiésel a condiciones supercríticas y realizan la correlación utilizando el modelo de Peng-Robinson.

Hidetoshi y colaboradores (2009) realizaron un estudio de los equilibrios LLV en sistemas biodiésel metanol glicerol y realizaron la predicción con el modelo de contribución de grupos UNIFAC. Este método también ha sido utilizado por Batista y colaboradores (1999) quienes también emplean el modelo de UNIFAC para este tipo de sistemas, encontrando con éste modelo buenas correlaciones que predicen azeotropos, equilibrios líquido-vapor y líquido-líquido.

Teniendo en cuenta las conclusiones del árbol de decisión y los estudios realizados en el tema por otros autores, en este trabajo se decide utilizar el modelo de Peng Robinson para los procesos a condiciones supercríticas y el modelo de UNIFAC para las demás operaciones de separación y cálculo de equilibrios a condiciones de presión bajas (<10 bar).

1.7 Simulación de procesos

Los simuladores de proceso se utilizan para llevar a cabo diferentes tipos de cálculos a lo largo del diseño de un proceso disminuyendo los experimentos a escala piloto en muchos casos, y jugando un rol complementario en otros casos. En la tabla 1-3 se presentan algunos simuladores que se emplean para el diseño conceptual de procesos.

Tabla 1-3. Programas computacionales de utilidad en el diseño de procesos.

Simulación de procesos químicos	Complementarios (matemáticas y hojas de cálculo)
Aspen™	Microsoft Excel®
Hysys®	Matlab®
ChemCad®	Wolfram Mathematica®
Design II®	Derive®
Pro/II®	MathCad®
SuperPro Designer®	

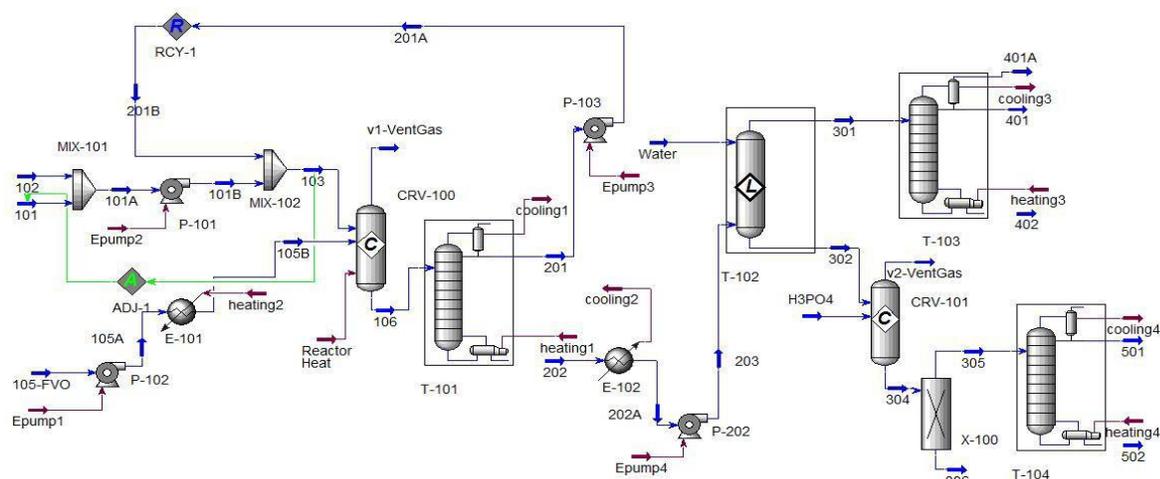
Para el desarrollo de este proyecto, se empleará principalmente ASPEN™, MATLAB®, MATHEMATICA® y EXCEL®.

1.7.1 Simulación proceso producción de biodiésel por catálisis alcalina.

Como se mencionó anteriormente el proceso que tradicionalmente se emplea para la producción de biodiésel es el que utiliza catalizador básico. Este proceso lo ha simulado Soo Jen Lee (2010). Para la simulación utiliza una mezcla de trioleína (94% peso) y ácido oleico (6% peso) para representar el aceite vegetal y consecuentemente oleato de metilo para representar el biodiésel. El modelo termodinámico que empleó fue NRTL y para algunos compuestos que no tenían completos los parámetros empleó UNIFAC. La base de cálculo que usó fue para una producción anual de 40000 toneladas de biodiésel, operando 8000 h/año, lo que equivale a una producción de 5 t/h.

El diagrama de flujo se presenta en la figura 1-6 y las principales corrientes se presentan en la tabla 1-4.

Figura 1-6: Diagrama de flujo del proceso alcalino de producción de biodiésel (Lee, 2010)



Las condiciones de la transesterificación son 400 kPa y 60 °C con una conversión del 95%, se usa NaOH como catalizador al 1% peso y la relación molar metanol/aceite 6:1, el 96% de la corriente 106 se recuperó con una columna de destilación (T101) de 6 etapas teóricas y presión del condensador y del rehervidor de 20 y 30 kPa, respectivamente. Luego en una columna de extracción líquido-líquido (T102) fue removido con agua a 110 kPa el glicerol y el NaOH, el número de etapas requeridas fue 4 y el flujo de agua fue de 50 kg/h y en la columna de destilación (T103) de 4 etapas se terminó de purificar el biodiésel a 99,6%; en el reactor CRV 101 se neutraliza el NaOH con ácido fosfórico y del cual se genera agua y fosfato de sodio que luego será separado como un precipitado en un decantador (X100). Es importante anotar que el decantador se lleva a una temperatura de 163 °C por lo tanto a esa temperatura se solubiliza la totalidad del fosfato de sodio en el agua y por decantación se separa el glicerol de la solución agua con fosfato de sodio, y por último se purifica el glicerol en la columna T104 hasta llevarlo a un grado de pureza de 99,5%.

Tabla 1-4: Principales corrientes del proceso alcalino de producción de biodiésel.

	101	105	103	106	201	202	301	401	305	502
Presión(kPa)	101,3	101,3	400	400	20	30	110	10	101,3	30
Temperatura (°C)	25	25	26,69	60	28,2	142,8	59,39	70,97	163,1	180
Flujo molar (gmol/h)	17644	5929	36880	42810	17390	24880	17640	17150	6534	5743
Flujo másico (kg/h)	565,3	5250	1192	6442	574,4	5868	5284	4999	533,7	518,6
Fr. másica										
Metanol	1,00	0,00	0,96	0,09	1,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Trioleína	0,00	1,00	0,00	0,04	0,00	0,05	0,05	0,00	0,00	0,00
Biodiésel	0,00	0,00	0,00	0,78	0,00	0,85	0,95	1,00	0,00	0,00
Glicerol	0,00	0,00	0,00	0,08	0,00	0,09	0,00	0,00	0,97	1,00
NaOH	0,00	0,00	0,04	0,01	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00
H ₃ PO ₄	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
H ₂ O	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,03	0,01
Na ₃ PO ₄	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00

En la tabla 1-5 se presenta el consumo de energía en un proceso alcalino, en el cual se observa que la sección que más consume energía es la purificación del producto principal, seguida por la recuperación del metanol y quien gasta una mínima cantidad de energía es la purificación del glicerol a grado USP.

Para complementar el proceso se propone integrarlo con la producción de un aditivo para diesel. Adecuar la mezcla de glicerol/metanol a 1500 psi y 320 °C consume 110 kW (Anexo A) más para un total de 680 kW.

Tabla 1-5: Consumo energético en el proceso alcalino de producción de biodiésel.

	Energía consumida / tonelada biodiésel (kW)	Energía consumida /energía total (%)
Preparación de materias primas y reacción	16,90	3,0%
Recuperación metanol	132,8	23,3%
Purificación biodiésel	413,8	72,6%
Purificación glicerol	6,384	1,1%
Total	569,9	100,0%

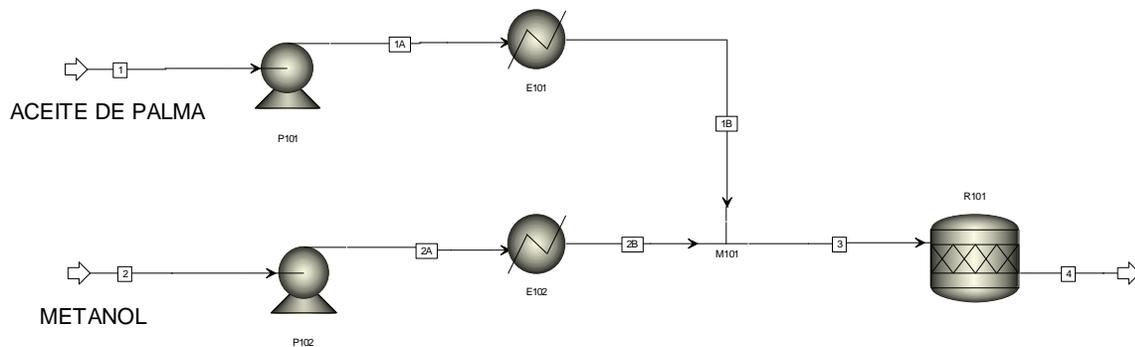
1.7.2 Simulación proceso producción de biodiésel con metanol supercrítico

Rodríguez (2009) estudia la transesterificación del aceite de palma con metanol (relación molar 39:1 metanol /aceite), a condiciones supercríticas (3500 psi y 330 °C), dando como resultado conversión total a ésteres metílicos y glicerol mezclado con el metanol en exceso (la relación molar biodiésel/ glicerol/ metanol es 3:1:36).

Para la simulación de este proceso, se utiliza como base la usada por Lee (2010). El aceite vegetal será representado por trioleína y en consecuencia el biodiésel será representado como oleato de metilo.

Se tomó como base de cálculo en este trabajo la producción de 1 t/h de biodiésel. En la figura 1-7 se presenta el diagrama de flujo del proceso de producción de biodiésel a condiciones supercríticas.

Figura 1-7: Transesterificación a condiciones supercríticas.



En este proceso el aceite y el metanol se presurizan hasta 3500 psi y luego se calientan hasta 330 °C de manera separada, se mezclan y se introduce en el reactor donde el aceite se transformará en biodiésel y glicerol. Por la corriente 4 saldrá la mezcla biodiésel, glicerol y metanol (Tabla 1-6).

La corriente 4 de este proceso es la corriente de entrada para el proceso integrado de purificación de biodiésel, recuperación de metanol y aprovechamiento del glicerol que se evaluará en el presente trabajo.

Tabla 1-6: Resultados de la transesterificación a condiciones supercríticas

	1	1A	1B	2	2A	2B	3	4
P (psi)	14,7	3500	3500	14,7	3500	3500	3500	3500
T(°C)	20	87,57	330	20	45,83	330	309,79	330
Fracción másica								
Biodiésel	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,41
Glicerol	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,04
Metanol	0,00	0,00	0,00	1,00	1,00	1,00	0,59	0,55
Aceite de palma	1,00	1,00	1,00	0,00	0,00	0,00	0,41	0,00
Flujo másico total(kg/h)	1000	1000	1000	1450	1450	1450	2450	2450
Fracción molar								
Biodiésel	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,075
Glicerol	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,025
Metanol	0,00	0,00	0,00	1,00	1,00	1,00	0,98	0,90
Aceite de palma	1,00	1,00	1,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,00
Flujo molar total (kmol/h)	1,13	1,13	1,13	45,25	45,25	45,25	46,38	46,38

Tabla 1-7: Consumo energético en la preparación de materias primas y reacción.

	Energía consumida (kW)
Bomba aceite de palma	35,69
Bomba del metanol	40,98
Intercambiador aceite de palma	144,94
Intercambiador del metanol	503,32
TOTAL	724,93

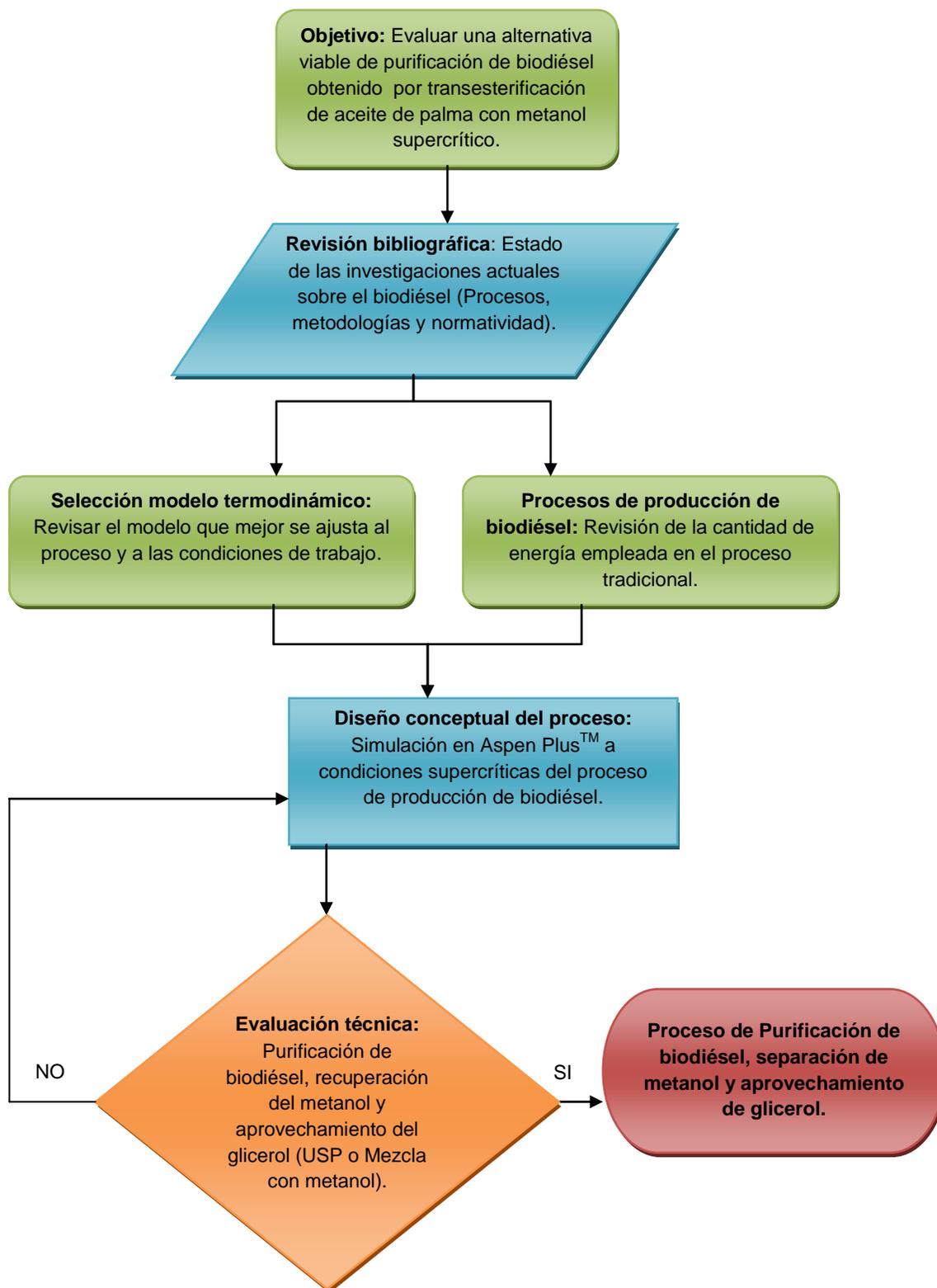
En la tabla 1-7 se presenta el consumo de energía del proceso de acondicionamiento de materias primas y reacción, que da como resultado 725 kW, este valor deberá ser sumado al consumo de energía que tenga cada una de las propuestas de purificación de la corriente de salida del reactor supercrítico.

1.8 Metodología

Durante todo el desarrollo del proyecto se realiza la revisión bibliográfica, debido a que la producción de biodiésel por alcoholísis supercrítica está siendo estudiada actualmente y con el objetivo de encontrar resultados que aporten soporte a los modelos y/o cálculos utilizados. Con base en la revisión se seleccionó el modelo termodinámico aplicable a las sustancias empleadas y a las condiciones del proceso (altas temperaturas y altas presiones) y se procede a realizar la simulación. Posteriormente se realizó el diseño conceptual del proceso de purificación evaluando varias estrategias de separación realizando las simulaciones en Aspen PlusTM. Por último, se propone la evaluación

técnica del proceso por medio de una comparación con los procesos tradicionales desde el punto de vista energético, es decir que se determina la cantidad total de energía que se debe suministrar a los procesos y éstas se comparan con el proceso tradicional, excluyendo el análisis económico el cual no es objeto de estudio en este trabajo. (Figura 1-8)

Figura 1-8: Diagrama de flujo de la metodología



1.9 Comentarios y conclusiones

La producción de biodiésel en Colombia es relevante en la industria de los combustibles. Tradicionalmente se produce por catálisis alcalina con hidróxido de sodio con un consumo energético de 570 kW/t biodiésel. Sin embargo, si se plantea la posibilidad de realizar una integración con un proceso de producción de aditivos para diesel y así darle mayor valor agregado al coproducto (glicerol), implica un consumo energético de 680 kW/ton biodiésel. La opción de producir el biodiésel por metanólisis supercrítica representa un consumo energético de 725 kW/t biodiésel sin la separación (corriente mezclada). Energéticamente es menor el consumo en el proceso tradicional, por lo tanto se propone realizar varias alternativas de purificación a partir del efluente del reactor supercrítico (Sección 1.7.2) donde se recupere el metanol, se purifique el biodiésel y se le haga un aprovechamiento al glicerol de tal manera que sea comparable con el tradicional.

La separación de la mezcla de salida del reactor supercrítico se puede realizar de dos maneras: con separadores flash, que se estudiará en el capítulo 2, y con columnas de destilación, que se estudiará en el capítulo 3, estas operaciones acompañadas de otras como decantación, intercambio de calor y regulación de presión.

Se debe tener en cuenta que el modelo termodinámico presenta limitaciones para predecir propiedades de aceites y debido a que no se tienen suficientes datos experimentales para ajustar los parámetros de contribución de grupos de UNIFAC se va a utilizar la alternativa que ofrece el simulador para hacer comparaciones con la literatura.

2.Purificación de biodiésel: Separadores flash

En este capítulo se presenta de manera secuencial el diseño conceptual de la purificación del biodiésel, recuperación del metanol y aprovechamiento del glicerol utilizando separadores flash. Se describe la propuesta de diseño partiendo de la corriente de salida del reactor supercrítico hasta llegar a los diferentes productos.

Se presentan los resultados de las simulaciones con Aspen Plus™, y se compara, desde un punto de vista energético, con el proceso tradicional de producción de biodiésel.

2.1 Separadores flash: Analisis preliminar

La reacción de transesterificación supercrítica (Sección 1.7.2) deja como resultado una corriente a la salida del reactor con las especificaciones presentadas en la tabla 2-1. La concentración se calcula a partir de la relación molar alcohol-aceite de 39:1, de acuerdo con las especificaciones propuestas por Rodríguez (2009).

Tabla 2-1: Especificaciones de la corriente de salida del reactor supercrítico.

		Condiciones de entrada
Concentración (%masa)	Biodiésel	0,41
	Metanol	0,55
	Glicerol	0,04
Presión (psi)		3500
Temperatura (°C)		330

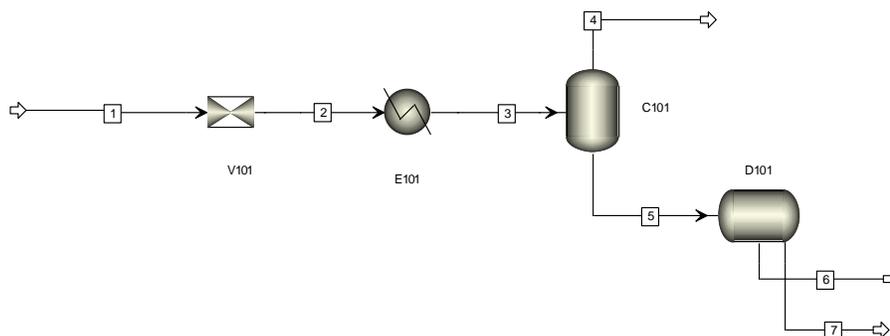
Los aspectos más relevantes para el diseño son:

- Se desea alcanzar biodiésel grado técnico de 99.5% peso de pureza.
- El glicerol se podrá aprovechar de dos maneras, una es purificarlo a grado USP de pureza mínima 99,7% peso, y la otra opción es hacer una mezcla metanol/glicerol, relación molar 6:1, y llevarlo a 1500 psi y 320 °C para integrarlo con un proceso de producción de un aditivo para diesel.
- El metanol debe estar lo más puro posible para que no afecte ninguna de las reacciones, sea la transesterificación o la reacción para la producción del aditivo.
- Minimización energética.

La separación flash o también llamada destilación instantánea, es un proceso que implica la vaporización instantánea de una parte de una mezcla líquida ya sea mediante calor ó reducción de presión. Para esto se debe lograr que la mezcla a separar se encuentre entre los puntos de rocío y de burbuja. Al separar la fracción vapor de la fracción líquida se logra que la concentración de los componentes más volátiles esté en la fase gaseosa y la de los más pesados en la fase líquida.

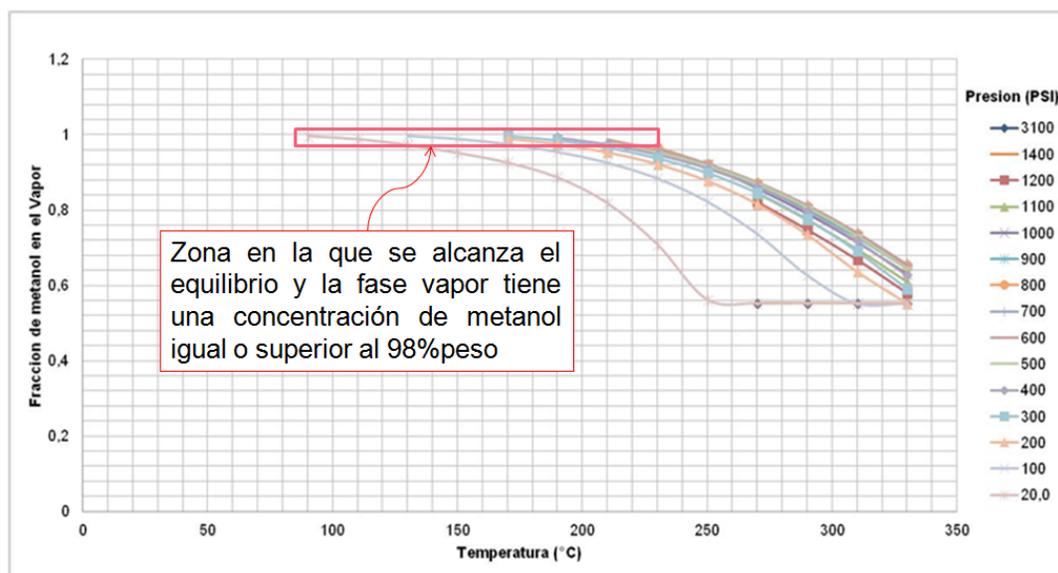
En el caso específico de esta propuesta (figura 2-1) en el que la mezcla sale a condiciones supercríticas (Corriente 1), lo primero que se hace es despresurizar y luego ajustar la temperatura. En la figura 2-1 se presenta el diagrama de flujo de un separador flash acompañado de una válvula que adecua la presión de entrada, un intercambiador de calor para llevarlo a la temperatura deseada al separador flash donde se separa la mezcla y salen 2 efluentes, uno en fase vapor (Corriente 4) y otro en fase líquida (Corriente 5) el cual se lleva a un decantador, ya que a las condiciones de salida del separador la mezcla presenta miscibilidad parcial (ver figura 2-3 y tabla 2-3).

Figura 2-1: Diagrama del análisis preliminar



Para definir las condiciones del separador flash se realiza un primer análisis de sensibilidad variando la presión y la temperatura, para observar su influencia en la pureza del metanol en la fase vapor. En la figura 2-2 se presentan los resultados de este análisis de sensibilidad, y se observa una tendencia a aumentar la concentración conforme disminuye la presión y la temperatura. A partir de este análisis de sensibilidad se deben deducir las condiciones de operación teniendo en cuenta que el objetivo es obtener metanol de alta pureza, minimizando el gasto de energía.

Figura 2-2: Análisis de sensibilidad de la fracción de metanol en el vapor con variación de presión y temperatura.



Para complementar el análisis de sensibilidad se calcula el porcentaje de recuperación en la fase vapor y se hizo una selección teniendo en cuenta que se quería una alta recuperación (mayor a 98%) y alta pureza (mayor a 95%). En la tabla 2-2 se presentan los resultados de este análisis.

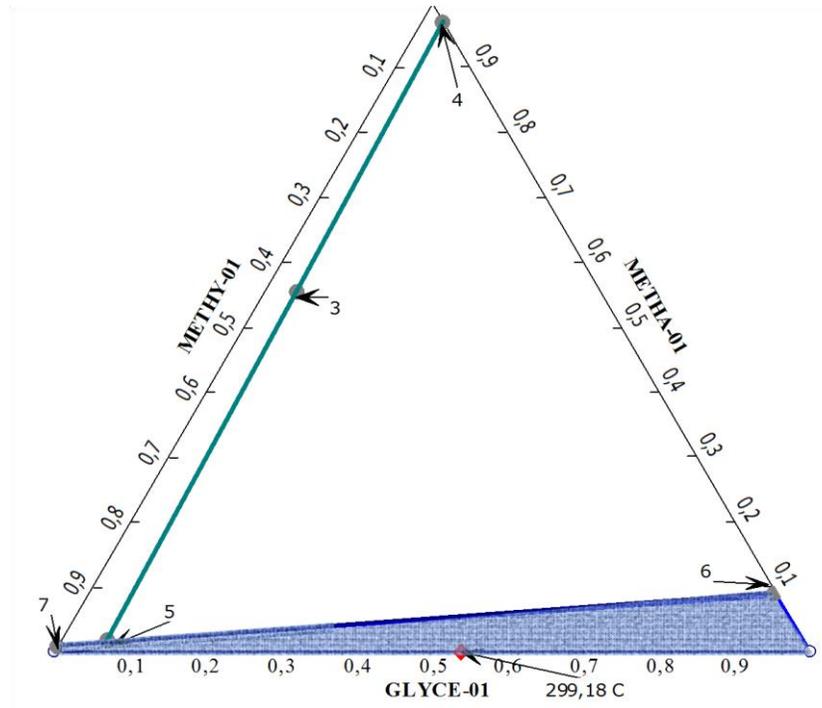
Es necesario aclarar que presiones inferiores a 10 psi, implican condiciones de vacío, por lo que no se deben tener en cuenta en la evaluación. Por lo tanto se escoge la presión entre 20 y 30 psi y la temperatura entre 130 y 150 °C

Tabla 2-2 Análisis de sensibilidad de la pureza y la recuperación del metanol

T(°C)	P(psi)	Pureza	Recuperación
90	10	99,07%	98,08%
110	10	97,62%	98,97%
130	10	95,51%	99,40%
130	20	97,29%	98,61%
150	20	95,17%	99,15%
150	30	96,34%	98,59%
170	50	95,65%	98,27%

Luego de este análisis de sensibilidad se fijan los valores entre los intervalos propuestos (25 psi y 142 °C) y se hace la revisión en el diagrama de fases para verificar en que zona se encuentran las corrientes de salida del flash (Figura 2-3).

Figura 2-3: Diagrama ternario biodiésel-metanol-glicerol (25 psi y 142°C) base másica



GLYCE-01: glicerol, METHA-01: metanol, METHA-01: Metil oleato (Biodiésel)

En este diagrama ternario se observa una zona de miscibilidad parcial (sombreado en azul) y un azeotropo (299 °C) entre el biodiésel (47% peso) y glicerol (53% peso). Como la corriente 5 se encuentra en la zona de miscibilidad parcial, se debe incluir un decantador en el proceso de donde sale las corrientes 6 y 7 alcanzando unos resultados de pureza para el biodiésel, metanol y glicerol de 99%, 97% y 90% peso, respectivamente (Tabla 2-3).

Tabla 2-3: Resultados preliminares del separador flash y el decantador

Corriente	1	2	3	4	5	6	7
P(psi)	3500	25	25	25	25	25	25
T(°C)	330	244,63	142	142	142	142	142
Fr másica							
Metanol	0,55	0,55	0,55	0,967	0,017	0,104	0,011
Biodiésel	0,41	0,41	0,41	0,003	0,921	0,001	0,989
Glicerol	0,04	0,04	0,04	0,030	0,062	0,895	0,001

A pesar de que los resultados del análisis preliminar son buenos se debe tener en cuenta que los objetivos son más ambiciosos en cuanto a pureza del biodiésel, metanol y aprovechamiento del glicerol, por lo cual se plantearon varias opciones para alcanzar el objetivo propuesto.

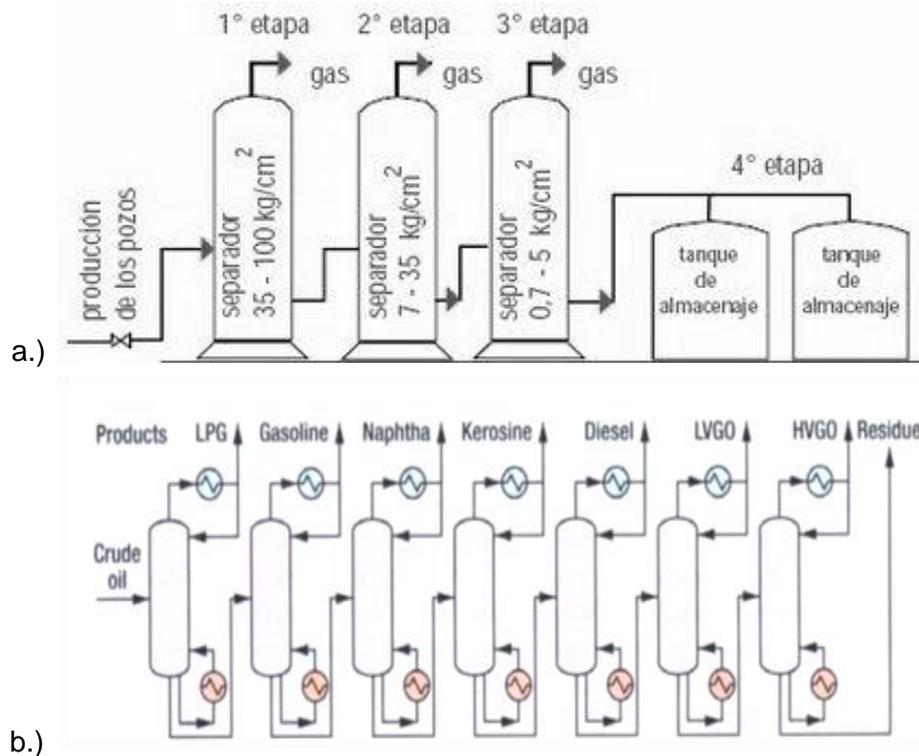
- i. La primera ruta busca alcanzar en primer lugar la recuperación del metanol por medio de una separación flash diferencial, donde la presión y la temperatura va cambiando y luego de pasarlo por un decantador y con ayuda de dos separadores flash se purifica el biodiésel y finalmente con otro decantador y un separador flash se purifica el glicerol.
- ii. En la segunda ruta lo que se hace es que en vez de despresurizar poco a poco, se baja la presión en un solo paso y se introduce a dos separadores flash cada uno con un decantador previo para purificar el biodiésel, luego se unen las dos corrientes ligeras de los decantadores y de éstas se purifica el glicerol y por último se recupera el metanol uniendo todas las corrientes superiores de los separadores flash y pasándola por un separador flash final.
- iii. Una tercera ruta inicia bajando la presión en un paso y luego una separación flash unida a un decantador y purificando el glicerol con ayuda de una secuencia de dos separadores flash, en segundo lugar se purifica el biodiésel con ayuda de un separador flash y por último se recupera el metanol uniendo las corrientes superiores de los separadores flash y purificando con un separador flash final.
- iv. En la cuarta propuesta se plantea un separador flash unido a un decantador, luego se une la corriente ligera del decantador y la fase vapor del separador flash y se introducen en otro separador flash para alcanzar la mezcla 6:1 metanol/glicerol y luego se aumenta la presión y se ajusta la temperatura.

2.2 Primera propuesta – Separadores flash

En esta primera propuesta se plantea una separación análoga a la del petróleo crudo (figura 2-4a) la cual recupera el gas por medio de una batería de separadores flash en serie con presiones de operación diferentes.

El método de secuencia directa (Figura 2-4b) tiene la ventaja de que cada producto es vaporizado a la mínima temperatura y así se minimiza el consumo de energía en el calentamiento. Sin embargo como los productos deben ser fraccionados para cumplir especificaciones, ocurren reflujos y remezclas con petróleo crudo y esto requiere revaporizaciones a altas temperaturas (Haddad, 2008).

Figura 2-4 Separadores de petróleo crudo (Haddad, 2008).



Con base en estos métodos se planteó una separación flash diferencial teniendo en cuenta el análisis de sensibilidad de la fracción de metanol en el vapor que se realizó en la sección 2.1 (Figura 2-2). De éste se puede inferir que la presión de operación a partir de la cual se alcanzan purezas superiores al 98% peso está por debajo de 400 psi y 200 °C. Por lo tanto se proponen las condiciones de operación presentadas en la tabla 2-4, las que se fijaron luego de hacer un análisis de sensibilidad en cada una de los separadores flash variando la presión entre 25 y 400 psi (intervalos de 25 psi) y la temperatura entre 140 y 200 °C (intervalos de 10 °C) y realizar una selección donde se escogen los de mayor pureza alcanzada y de entre los 10 mejores resultados se tomó el

de mayor presión para así completar una secuencia descendiente de presión hasta llegar a las condiciones propuestas en la sección 2.1.

Tabla 2-4: Condiciones de operación de los separadores flash de la primera propuesta - sep. flash

	Presión (psi)	Temperatura (°C)	Pureza metanol (%)
C101	350	180	99,5
C102	200	155	99,7
C103	150	150	99,5
C104	90	145	99,2
C105	25	142	95,9

La primera sección del proceso se muestra en la figura 2-5, donde la corriente 1 es la mezcla que sale del reactor supercrítico, luego cada separador flash está acompañado de una válvula y de un intercambiador que en el caso del E101 disminuye la temperatura y en los demás la aumenta debido a que la descompresión hace que la temperatura disminuya más de la condición que se propuso anteriormente. Los resultados se presentan en la tabla 2-5 (para mayor detalle ver anexo B).

Figura 2-5: Sección de recuperación del metanol de la primera propuesta - sep. flash

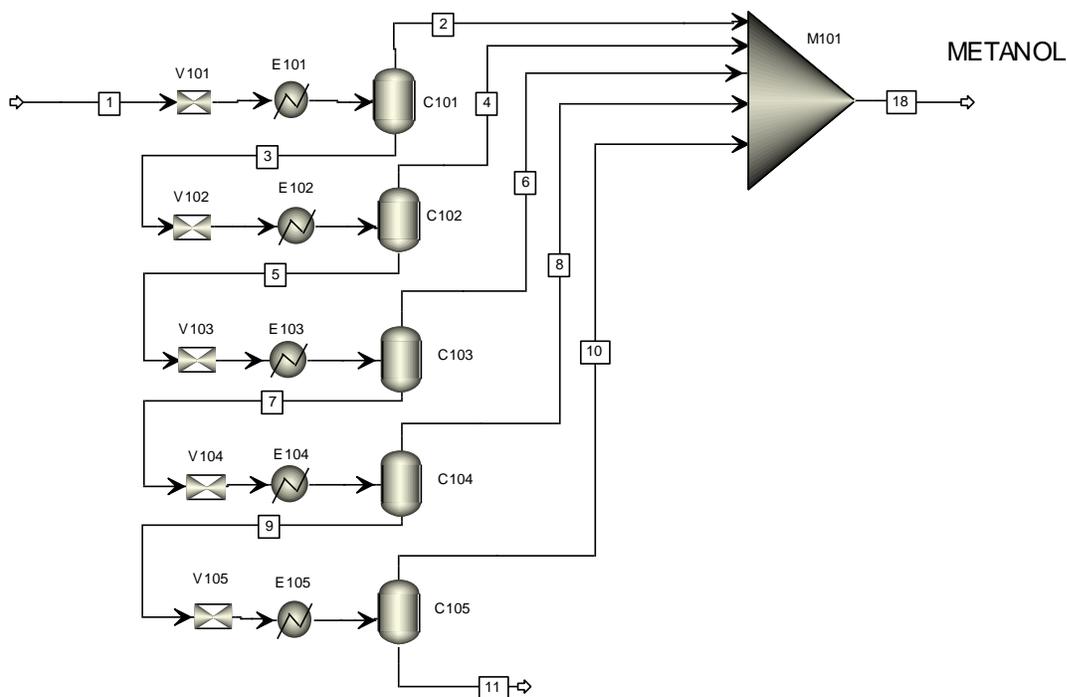


Tabla 2-5: Sección de recuperación del metanol de la primera propuesta - sep. flash

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
P (psi)	3500	350	350	200	200	150	150	100	100	25	25
T(°C)	330	180	180	155	155	150	150	145	145	142	142
Fr másica											
Biodiésel	0,41	0,002	0,499	0,001	0,613	0,001	0,733	0,001	0,811	0,003	0,892
Glicerol	0,04	0,002	0,054	0,002	0,066	0,004	0,078	0,007	0,086	0,038	0,090
Metanol	0,55	0,995	0,448	0,997	0,321	0,995	0,189	0,992	0,104	0,959	0,018
Flujo (kg/h)	2475	471,8	2003	374,5	1629	267,8	1361	130,1	1231	111,7	1119

Los efluentes corresponden a las corrientes 11 y 18. En la tabla 2-5 se puede observar que la corriente 11 contiene biodiésel, glicerol y tan solo un 1,8% de metanol, el cual más adelante en la purificación de los productos se podrá recuperar, lo que implica que se alcanzó una recuperación parcial del 98.5% del metanol.

En este proceso, el gasto energético para la producción de 1 tonelada de biodiésel (Tabla 2-6) se presentó en los intercambiadores E102 a E105.

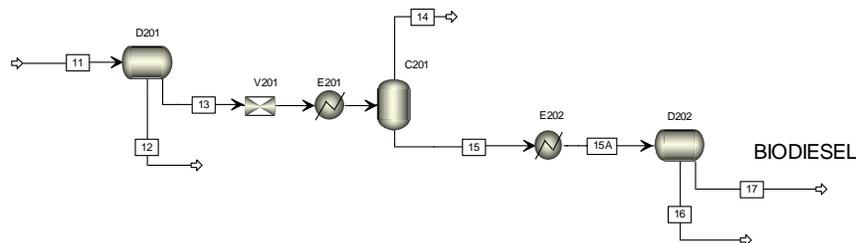
Tabla 2-6: Energía consumida para recuperación de metanol – primera propuesta sep. flash

Intercambiador	Energía consumida (kW)
E102	38,48
E103	53,14
E104	23,72
E105	21,77
TOTAL	115,34

La energía entregada por los intercambiadores se debe a la descompresión, la temperatura baja más de lo deseado y por lo tanto se ve la necesidad de ajustarla a las temperaturas propuestas en la tabla 2-4.

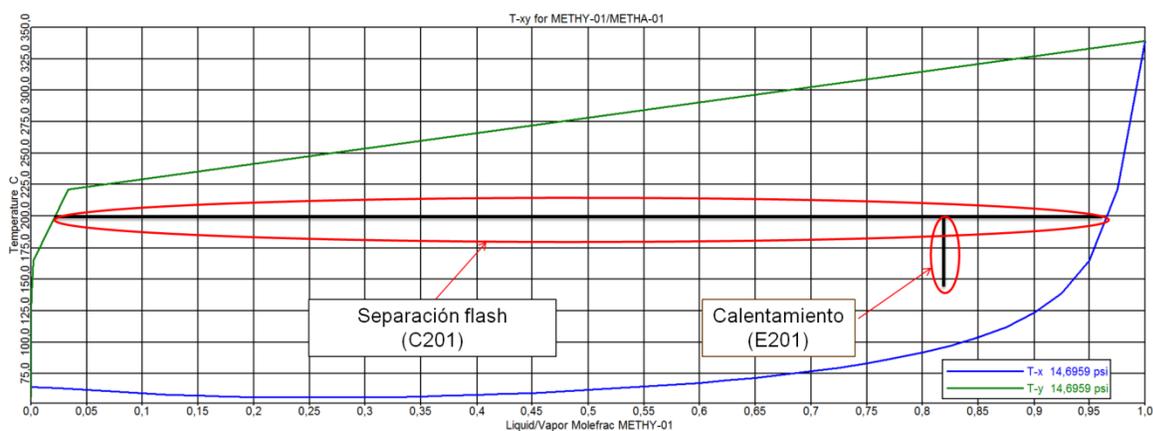
Para la purificación del biodiésel, se requiere una segunda sección la cual inicia con la corriente 11 en la figura 2-6 y corresponde al efluente 11 de la figura 2-5.

Figura 2-6: Sección de purificación del biodiésel de la primera propuesta - sep. flash



En esta sección se aprovecha que a las condiciones de la corriente 11, ésta se encuentra en la zona de miscibilidad parcial (Figura 2-3) lo que permite evitar el azeótropo presente entre el biodiésel (metil oleato) y el glicerol, por lo tanto se envía al decantador D201, obteniéndose una fase con alto contenido de biodiésel (82% molar), metanol (13% molar) y glicerol (5% molar) (corriente 13). Para completar la purificación del biodiésel se hace la revisión del equilibrio biodiésel – metanol donde se observa que a 14,7 psi y 200 °C se puede alcanzar una concentración superior al 90% (Figura 2-7). Sin embargo, se debe tener en cuenta que la presencia del glicerol influye y que estos resultados son una aproximación inicial.

Figura 2-7: Equilibrio metil oleato (biodiésel) - metanol a 14,7 psi.

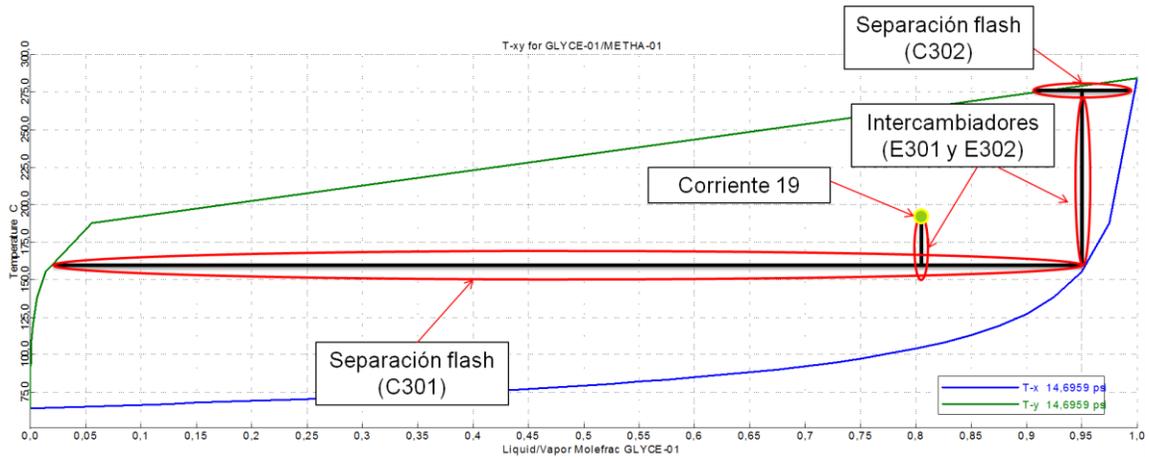


El efluente en fase vapor (corriente 14) del separador flash (C201) a 14,7 psi y 200 °C, se envía al mezclador de recuperación del metanol y el efluente líquido (corriente 15) se enfría a 20 °C y se envía a un decantador a 14,7 psi donde se consigue biodiésel al 99,5% peso (corriente 17).

En cuanto a la segunda fase de los dos decantadores, estas se unen (corriente 19) y se coloca en una secuencia de dos separadores flash (Figura 2-8 y 2-9)

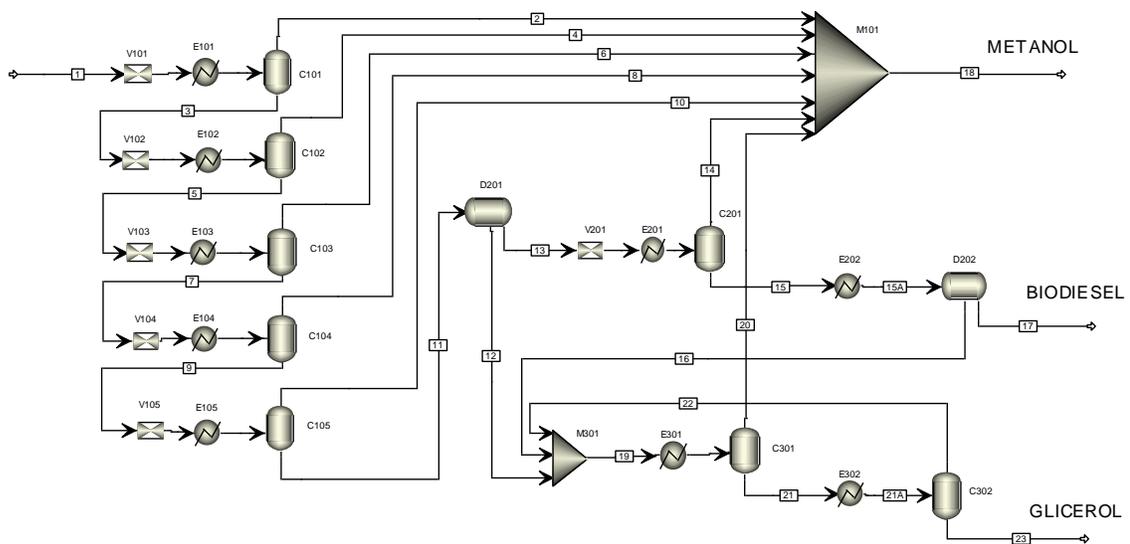
El primer separador flash se fija a 160 °C (C301), debido a que si se realiza la separación flash a 190 °C el metanol sale con 10% molar de glicerol. Por lo anterior se requiere enfriar primero. Y para purificar el glicerol a grado USP (corriente 23), el segundo separador debe estar a 275 °C (C302), las temperaturas se propusieron a partir de el equilibrio metanol-glicerol a 14,7 psi

Figura 2-8: Equilibrio metanol - glicerol a 14,7 psi



En la figura 2-9 se presenta la primera propuesta completa, donde se integran las tres secciones. En esta se observa que se recirculan las corrientes 16 y 22 y se unen con la corriente 12, estas contienen alto porcentaje de glicerol, 97%, 92% y 95% peso respectivamente, y se llevan luego a glicerol grado USP.

Figura 2-9: Diagrama de proceso de la primera propuesta - separadores flash



En la tabla 2-7, se presenta las corrientes de entrada y salida de la primera propuesta enfocada en una separación flash diferencial, se observa que se logró el objetivo propuesto de biodiésel grado técnico con pureza de 99,5% peso, el metanol recuperado con una pureza de 99% peso y el glicerol alcanza grado USP 99.7% peso.

Tabla 2-7: Resultados finales de la primera propuesta - separadores flash

	1	17	18	23
P (psi)	3500	14,7	14,7	14,7
T(°C)	330	20	133,3	275
Fracción másica				
Biodiésel	0,41	0,995	0,003	0
Glicerol	0,04	0,002	0,007	0,999
Metanol	0,55	0,003	0,990	0,001
Flujo másico Total(kg/h)	2475,3	1000,6	1376,9	97,9

El gasto energético en la segunda sección es 43,6 kW en E201 y en la tercera sección 14,2 kW en C302, Para un gasto energético total en esta primera propuesta de purificación mediante separación flash diferencial de 898 kW/t biodiésel.

Tabla 2-8: Consumo de energía total de la primera propuesta - separadores flash

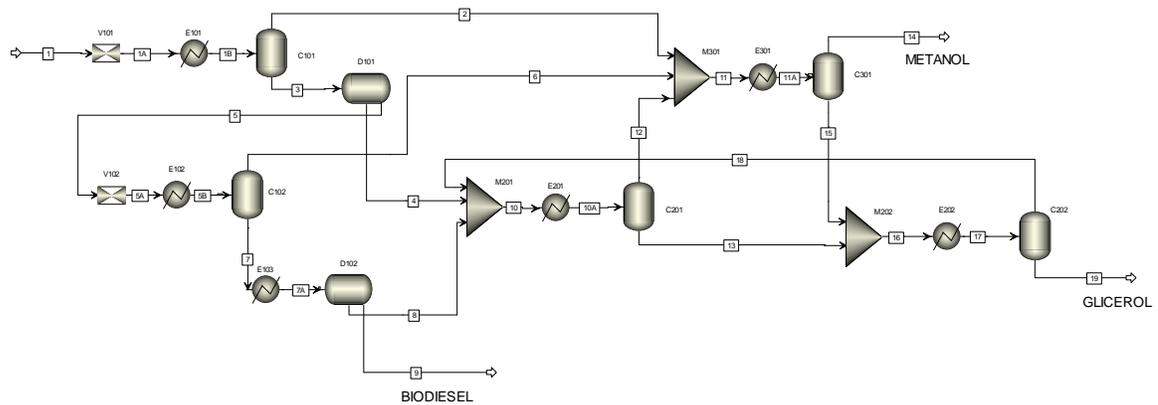
	Energía consumida (kW)	Energía consumida / Energía total (%)
Preparación de materias primas y reacción	724,9	80,7%
Recuperación metanol	115,3	12,8%
Purificación biodiésel	43,6	4,9%
Purificación glicerol	14,2	1,6%
Total	898,1	100,0%

La primera propuesta de separación utilizando separadores flash, permite alcanzar el objetivo propuesto en cuanto a purificación de biodiésel, recuperación de metanol y aprovechamiento del glicerol, con base a los análisis termodinámicos del proceso. Sin embargo, el consumo energético que más ponderación tiene en esta primera propuesta, sin incluir la reacción, es la recuperación del metanol con separadores flash que representa el 13% del consumo, este se debió a que fue necesario precalentar antes de realizar la mayoría de las separaciones flash. Para valorizar este proceso se deberán realizar algunos cambios como reducción del número de equipos y minimizar el consumo energético.

2.3 Segunda propuesta – Separadores flash

En la figura 2-10 se presenta el diagrama de proceso de la segunda propuesta enfocada en separadores flash, en esta se tiene como objetivo, además de la purificación y recuperación de los componentes de la mezcla que sale del reactor supercrítico, trabajar con menor cantidad de equipos y disminuir el consumo energético con respecto a la primera propuesta.

Figura 2-10: Diagrama de proceso de la segunda propuesta - separadores flash



Algunas de las condiciones de la segunda propuesta son tomadas de los resultados de los análisis de sensibilidad realizados en la primera propuesta. La primera separación flash se hace a 25 psi y 142 °C, condiciones definidas en la sección 2.1, luego se coloca otro separador flash a 14,7 psi y 200 °C como el propuesto en la figura 2-7. De estos separadores se toman las dos corrientes de vapor (corrientes 2 y 6) y se envían a la sección de recuperación del metanol y las dos corrientes líquidas (Corrientes 3 y 7) a decantar, donde el decantador D101 está a las mismas condiciones que el primer separador flash y el segundo decantador al igual que la primera propuesta está a 20 °C y 14,7 psi; de la fase pesada del primer decantador sale el alimento para el segundo flash y la del segundo decantador es el biodiésel (Corriente 9), las dos corrientes ligeras de los decantadores se envían a la sección de purificación del glicerol (corrientes 4 y 8).

Tabla 2-9: Corrientes de entrada y salida de la sección de purificación del biodiésel de la segunda propuesta – sep. flash

Corrientes	1	2	6	4	8	9
P (psi)	3500	25	14,7	25	14,7	14,7
T(°C)	330	142	200	142	20	20
Fracción másica						
Biodiésel	0,41	0,004	0,103	0	0	0,995
Glicerol	0,04	0,012	0,102	0,956	0,967	0,002
Metanol	0,55	0,984	0,795	0,044	0,033	0,003
Flujo másico total(kg/h)	2475,3	1368,9	15,5	74,8	18,2	998,1

El glicerol se purifica de manera similar a la primera propuesta, se ajusta la temperatura a 150 °C se realiza la separación flash y luego otra separación flash a 275 °C para lograr que el glicerol consiga una pureza de grado USP, adicionalmente se recircula la corriente 18 y de la sección de recuperación del metanol se toma una corriente rica en metanol para así alcanzar una mayor recuperación de glicerol.

Para la sección de recuperación del metanol se incluye un separador flash a 100 °C y 14,7 psi, estas condiciones se plantean del equilibrio metanol - glicerol (Figura 2-8) donde se muestra que a 100°C se puede alcanzar una separación adecuada donde se puede retirar la mayor cantidad de glicerol posible sin perder gran cantidad de metanol.

Tabla 2-10: Resultados finales de la segunda propuesta - separadores flash

Corrientes	1	9	14	19
P (psi)	3500	14,7	14,7	14,7
T(°C)	330	20	100	275
Fracción másica				
Biodiésel	0,41	0,995	0,005	0
Glicerol	0,04	0,002	0,002	0,999
Metanol	0,55	0,003	0,993	0,001
Flujo másico total(kg/h)	2475,3	998,1	1372,4	104,9

En la tabla 2-10 se presentan las principales corrientes de la segunda propuesta con separadores flash, en el anexo C se encuentran la totalidad de las corrientes. Se observa que en este proceso se cumple el objetivo de purificación de biodiésel (99,5% peso), recuperación del metanol (99,3% peso) y la purificación del glicerol (99,9% peso), adicionalmente se observa que a pesar de que las condiciones empleadas son similares se redujo la cantidad de equipos con respecto a la separación diferencial con separadores flash.

Tabla 2-11: Consumo de energía total de la segunda propuesta - separadores flash

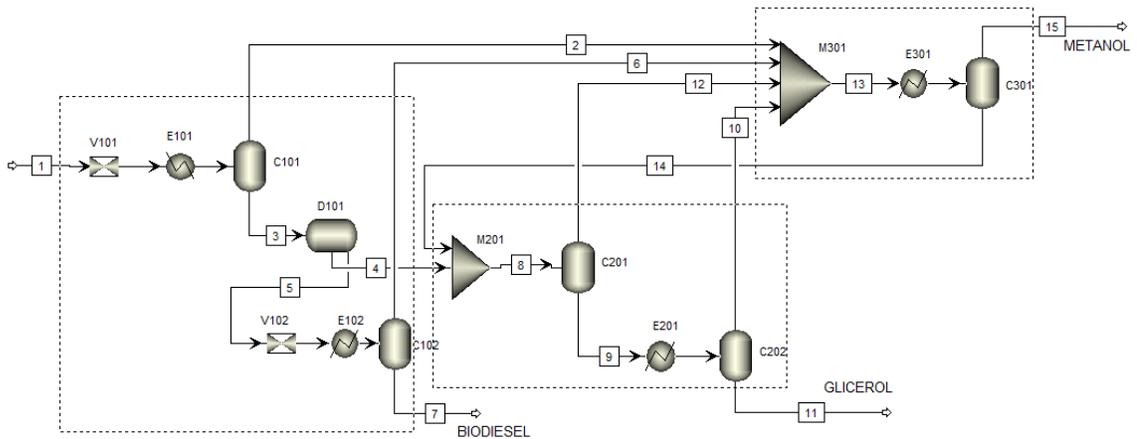
	Energía consumida (kW)	Energía consumida/Energía total (%)
Preparación de materias primas y reacción	724,9	90,7%
Recuperación metanol	0	0,00%
Purificación biodiésel	43,3	5,4%
Purificación glicerol	30,8	3,9%
Total	799,0	100,0%

Con respecto al consumo de energía, se observa que en la sección de recuperación de metanol se redujo a cero el gasto energético y para purificar el biodiésel y el glicerol tan solo se gasta el 9% del total de energía empleada en esta segunda propuesta, por lo tanto se puede afirmar que se cumple el objetivo principal y el planeado adicionalmente, que era mejorar la primera propuesta.

2.4 Tercera propuesta – Separadores flash

La tercera propuesta con separadores flash, figura 2-13, presenta varios cambios con respecto a la segunda propuesta, pero al igual que ésta se mantiene el mismo objetivo, purificar el biodiésel, recuperar el metanol, darle valor agregado al glicerol y con respecto a los procesos anteriores minimizar el consumo de energía y el número de equipos.

Figura 2-11: Diagrama de proceso de la tercera propuesta - separadores flash



En primer lugar se realiza la separación flash a las condiciones que se han venido trabajando, es decir, a 25 psi y 142 °C, y luego la fase líquida se lleva a decantar a las mismas condiciones, después se utiliza un segundo separador flash a la misma temperatura pero disminuyendo la presión hasta 14,7 psi. Como ya se mencionó anteriormente, a bajas presiones se favorece la separación de esta mezcla y se logra que el biodiésel salga con una pureza de 99,4% peso sin necesidad de un segundo decantador.

En la sección de recuperación del glicerol, el primer separador flash está a 200 °C y el segundo a 275 °C y en vez de recircular los vapores de los dos separadores, estos se enviarán a la sección de recuperación del metanol de donde luego de hacer la última separación flash, el efluente líquido de éste se recircula a la sección de purificación de glicerol.

Ya en este proceso muchas de las variables se han fijado previamente y lo que se hace es la reestructuración de los alimentos y efluentes de cada operación, y con ayuda del análisis termodinámico encontrar las condiciones adecuadas para lograr la purificación.

En la tabla 2-12 que presenta las corrientes de salida de la tercera propuesta donde los resultados más relevantes son la pureza de cada uno de los componentes de la mezcla, biodiésel a 99,4% peso, glicerol a 99,7% peso y metanol a 99,6% peso.

Tabla 2-12: Resultados finales de la tercera propuesta - separadores flash

Corrientes	1	7	11	15
P (psi)	3500	14,7	14,7	14,7
T(°C)	330	142	275	100
Fracción másica				
Biodiésel	0,41	0,994	0	0,003
Glicerol	0,04	0,001	0,997	0,001
Metanol	0,55	0,005	0,003	0,996
Flujo másico total(kg/h)	2475,3	1001,3	108,0	1366

En la tabla 2-13 se resume el consumo energético de la tercera propuesta con separadores flash.

Tabla 2-13: Consumo de energía total de la tercera propuesta - separadores flash

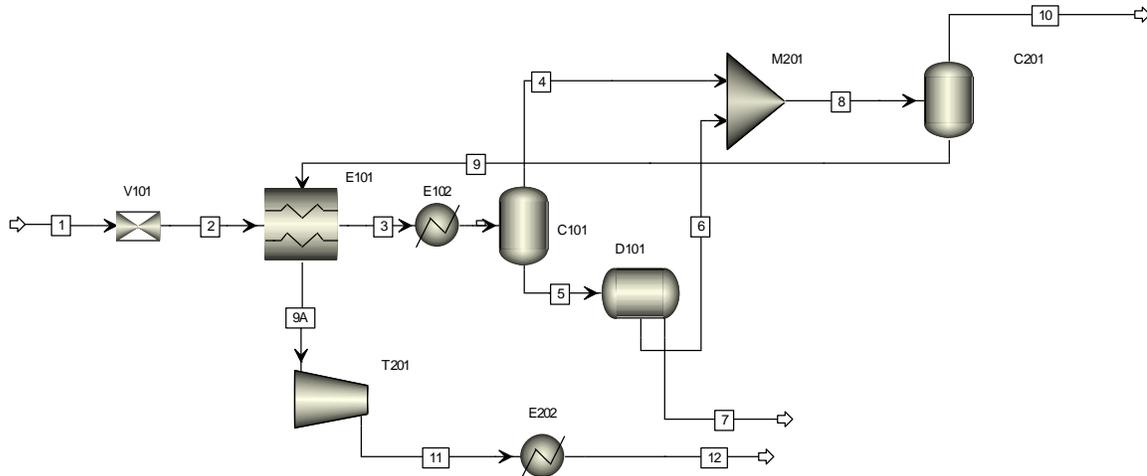
	Energía consumida (kW)	Energía consumida/Energía Total (%)
Preparación de materias primas y reacción	724,9	96,7%
Recuperación metanol	0	0,0%
Purificación biodiésel	1,2	0,2%
Purificación glicerol	23,4	3,1%
Total	749,5	100,0%

En cuanto al consumo energético total de esta tercera propuesta se logrará que no sólo la recuperación de metanol no tenga consumo energético, sino que también que la purificación del biodiésel se lleve a cabo con tan solo un 0,2% del total y con tan solo un 3,1% del gasto energético para darle valor agregado al glicerol, al llevarlo hasta grado USP.

2.5 Cuarta propuesta – Separadores flash

En esta propuesta a diferencia de las anteriores, se cambia uno de los objetivos, el glicerol no será purificarlo a grado USP sino que se quiere acondicionar para alimentar un reactor de producción de un aditivo para diesel, donde se requiere una mezcla metanol: glicerol con relación molar de 6:1, a 1500 psi y 320 °C (anexo A).

Figura 2-12: Diagrama de proceso de la cuarta propuesta - separadores flash



En este proceso lo que se hace es despresurizar a 14,7 psi y ajustar temperatura en 142°C y llevarlo a un separador flash y luego a un decantador, a las mismas condiciones, del cual saldrá el biodiésel a 99,4% peso y el segundo efluente del decantador se mezclará con el efluente en fase vapor del separador flash. Éstos se llevarán a un segundo separador flash donde tendrá como especificación la fracción de vapor que se debe retirar para que la mezcla quede en la proporción deseada, asumiendo que este vapor sea solamente metanol entonces la fracción de vapor será de 81,2%. En la tabla 2-14 se presentan los resultados de los efluentes de la cuarta propuesta, donde se muestra que se separa el biodiésel y el metanol en exceso y el glicerol se mezcla con una parte del metanol.

Tabla 2-14: Resultados finales de la cuarta propuesta - separadores flash

Corrientes	1	7	12	10
P (psi)	3500	14,7	1500	14,7
T(°C)	330	142	320	69,13
Fracción másica				
Biodiésel	0,41	0,994	0,021	0,000
Glicerol	0,04	0,001	0,318	0,000
Metanol	0,55	0,005	0,661	1,000
Flujo másico Total(kg/h)	2475,3	998,8	340,0	1136,5

Para llevar la corriente 9 a 1500 psi y 320 °C se plantearon 2 opciones, la primera fue subir la presión con un bomba y luego calentar con un intercambiador, lo que representa un consumo de 113 kW y la segunda opción fue calentar la mezcla hasta llevarla a fase vapor, aumentarle la presión con un compresor y luego ajustar la temperatura, esta opción gasta 38,6 kW, esto se debe a que pudo aprovechar la energía que tiene la corriente 2 para calentar la corriente 9.

Tabla 2-15: Consumo de energía total de la cuarta propuesta - separadores flash

	Energía consumida (kW)	Energía consumida/Energía Total (%)
Preparación de materias primas y reacción	724,9	94,9%
Recuperación metanol	0	0,00%
Purificación biodiésel	0	0,00%
Transformación del glicerol	38,6	5,1%
Total	763,5	100,0%

En este proceso se observa que no hay gasto energético por purificación de biodiésel ni por recuperación de metanol, y sus resultados cumplieron con el objetivo de pureza, biodiésel a 99,4% peso, metanol 100% peso y una mezcla metanol/ glicerol 6:1 molar.

2.6 Comentarios y conclusiones

En este capítulo se presentaron cuatro propuestas donde el objetivo es lograr mejorar el gasto energético sin disminuir los requerimientos de purificación del biodiésel, recuperación del metanol y aprovechamiento del glicerol. El análisis termodinámico ayuda a la selección de las condiciones de operación, que permiten obtener el grado de separación deseado. En cuanto a consumo energético en las cuatro propuestas se observó mejoras; una disminución del 11% entre la primera y la segunda propuesta, la tercera se redujo otro 6% con respecto a la segunda y la cuarta se redujo 4,5% con respecto a la segunda. Es decir que entre la primera y la tercera propuesta es posible reducir el 18% del gasto energético.

Comparando el proceso tradicional de producción de biodiésel con catalizador alcalino, con un gasto energético de 570 kW (Lee, 2010) en la producción de una tonelada de biodiésel, llevándolo a grado técnico, el glicerol a grado USP y recuperando el metanol, con el proceso de producción de biodiésel y purificación a condiciones supercríticas, se puede decir que la que presenta menor gasto energético emplea 30% más energía con respecto al tradicional, pero es una producción más limpia, con mayor facilidad operativa al no tener que realizar operaciones de lavado o neutralización del catalizador.

3.Purificación de biodiésel: Columnas de destilación

En el presente capítulo se proponen diseños conceptuales de la purificación de biodiésel, recuperación de metanol y aprovechamiento de glicerol utilizando columnas de destilación como base del proceso.

Se presentan los cálculos preliminares para el diseño de estas columnas y su posterior simulación con ASPEN PLUS™ y se calcula el gasto energético.

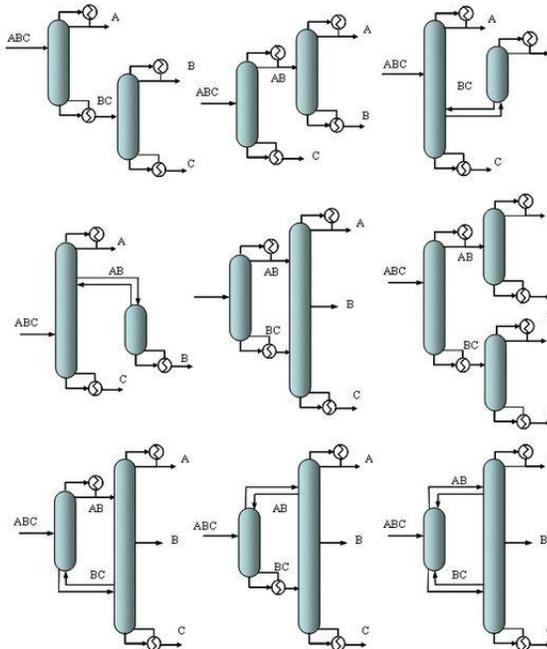
3.1 Destilación: Análisis preliminar

La destilación es un método de separación líquido vapor donde el principio básico es la volatilidad de los diferentes componentes de la mezcla a separar, cuando son más de dos componentes existen diferentes secuencias de columnas de destilación (Seader et al., 2008), en esta investigación se está trabajando una mezcla con 3 componentes por lo que existen gran variedad de opciones (Figura 3-1). Sin embargo, es necesario aclarar que en este trabajo se tienen 2 compuestos que presentan alto punto de ebullición (>280°C) y uno que es de bajo punto de ebullición (64,5°C), por lo tanto la posibilidad de retirar alguno de los componentes pesados por la cima de una columna se descarta ya que el gasto energético sería elevado. Por otro lado el equilibrio (figura 2-3) presenta una zona heterogénea que resulta una ventaja relevante ya que a pesar del azeótropo, con ayuda de un decantador, se puede alcanzar purzas elevadas.

En comparación con la separación flash o destilación simple la ventaja de la destilación es que, gracias a que son varias etapas, la pureza que se puede alcanzar es mayor, aunque con la desventaja de que representa un mayor gasto energético. Otra ventaja es que el número de equipos con una destilación es menor que hacer varias separaciones flash, pero la desventaja es que, dependiendo el reflujo en la torre de destilación, ésta podría aumentar su tamaño.

Por tanto este capítulo presenta diferentes opciones donde se incorporan columnas de destilación con separadores flash y decantadores y finalmente se comparan energéticamente con los demás procesos.

Figura 3-1: Configuraciones tradicionales para separar una mezcla de 3 componentes.

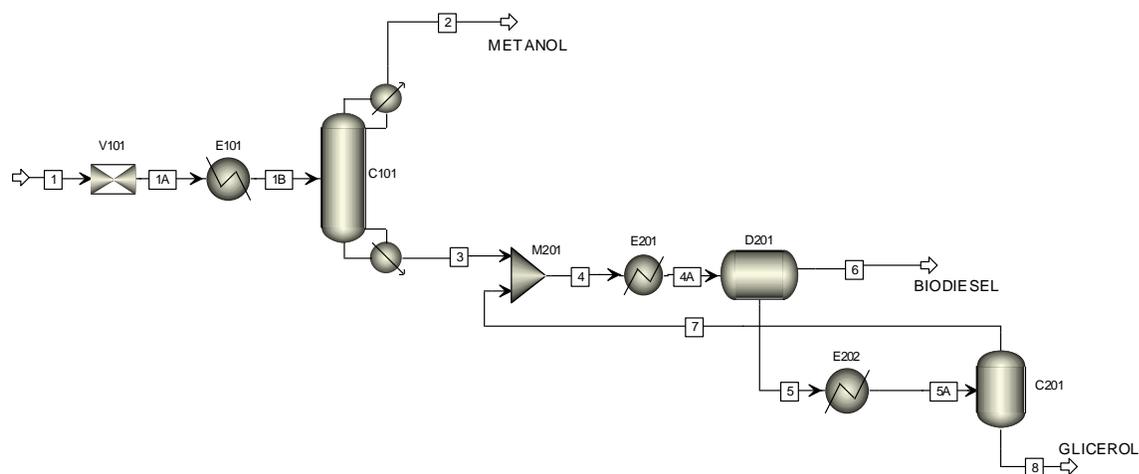


3.2 Primera propuesta - Destilación

La primera propuesta que se plantea es primero recuperar el metanol por medio de una torre que tiene como objetivo la recuperación y purificación de éste, por lo tanto se parte de la corriente de salida del reactor supercrítico, que contiene 55% peso de metanol.

La metodología que se propuso es definir las corrientes con ayuda de la aplicación de los conceptos geométricos al diseño de operaciones de destilación azeotrópica (regla de la palanca y rectas de reparto) teniendo en cuenta la factibilidad de las operaciones. En las figuras 3-3 y 3-4, base molar y base másica respectivamente, se muestra las composiciones de las corrientes y en la figura 3-2 se muestra el diagrama del proceso.

Figura 3-2: Diagrama de proceso de la primera propuesta- destilación.



La corriente de alimento 1 se destila en la columna C101 y se consigue la corriente 2 de destilado y la corriente 3 de fondos, el destilado es metanol de alta pureza y la corriente 3 se mezcla con la corriente 7 que sale del separador flash C201 que purifica el glicerol y se consigue la corriente 4 la cual está en la zona heterogénea y por medio de una recta de reparto se encuentra las composiciones de salida del decantador D201, las cuales corresponden a la corriente 6 que es la fase rica en metil oleato (biodiésel) y la corriente 5 que es la fase rica en glicerol, esta a su vez entra a un separador flash C201 que purificará el glicerol (corriente 8) y la corriente 7 se recirculará como ya se mencionó anteriormente.

Los diagramas ternarios que se presentan en las figuras 3-3 y 3-4 están graficados a 14,7 psi y para la zona de miscibilidad parcial se calcula la temperatura a la cual la corriente 4 está en fase líquida es decir 154 °C, allí con ayuda de la regla de la palanca, las rectas de reparto y las curvas residuales se puede definir los posibles productos en un proceso y puede realizarse en base molar o másica como se muestra en las figuras 3-3 y 3-4 y de éstas proponer un proceso, donde cada nodo es una corriente del proceso.

Figura 3-3: Diagrama ternario metanol- glicerol – metil oleato (biodiésel) en base molar, presión de 14,7 psi, LLE a 154 °C.

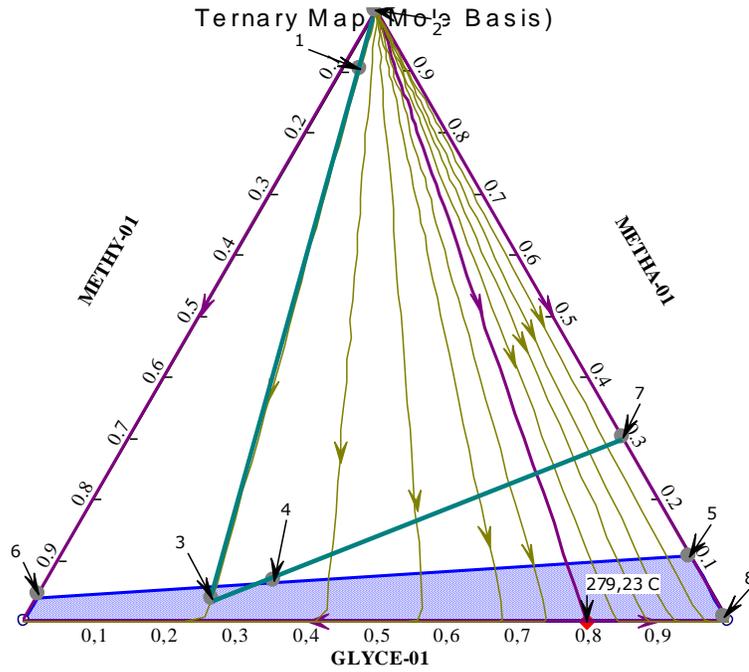
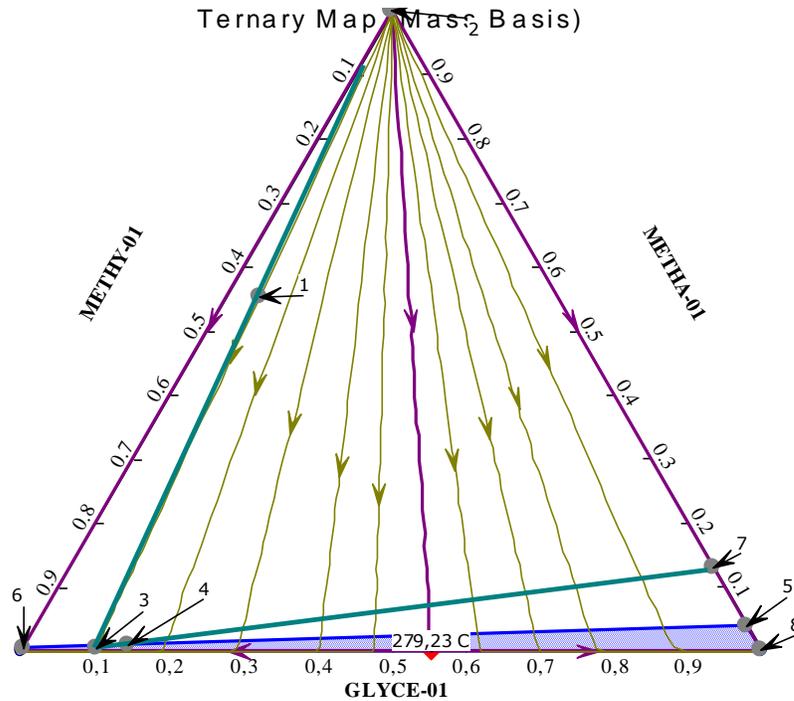


Figura 3-4: Diagrama ternario metanol- glicerol – metil oleato (biodiésel) en base másica, presión de 14,7 psi, LLE a 154 °C.



Para el diseño de la columna C101, primero se calcula el número de etapas teóricas mínimas y el reflujo mínimo, luego como la temperatura del alimento se puede variar, y con ayuda del perfil de temperaturas se define la etapa de alimentación, teniendo en cuenta que entre más arriba esté la alimentación menor va a ser el gasto energético.

Posteriormente se evalúan otros reflujos y número de etapas cercanos a los calculados comparándolos frente a gasto energético, pureza y recuperación del metanol. Después se revisa de nuevo el perfil de temperaturas y luego de esta evaluación se definen los cambios.

En lo que se refiere a la presión de operación, se observa desde el primer análisis de sensibilidad que a bajas presiones esta mezcla tiene ventajas, desde el punto de vista termodinámico. De los diagramas ternarios se ve que en la zona de miscibilidad parcial a bajas presiones se puede alcanzar altas purezas tanto del biodiésel como del glicerol con solo decantar y adicionalmente evitar el azeotropo. Por esta razón la menor presión a la que se propone trabajar es 14,7 psi, ya que si es menor, se trataría de presiones por debajo de la atmosférica, lo que implican gasto energético en la generación de vacío.

Para el cálculo del reflujo mínimo y número de etapas se debe calcular las volatilidades relativas (ecuación 3-2) para las cuales se necesitan las presiones de vapor presentadas en la tabla 3-1 para calcular k (ecuación 3-1)

Las volatilidades relativas se calculan a dos temperaturas, la inferior 64,5°C (punto de ebullición del metanol) y la superior en 280°C (temperatura de degradación del glicerol), para así poder efectuar los respectivos cálculos con la ecuación 3-2 y encontrar los resultados presentados en la tabla 3-2, como el resultado de las volatilidades es adimensional no afecta que no esté trabajando con psi u otra unidad.

Tabla 3-1: Parámetros de la ecuación de Antoine para cálculo de las presiones de vapor.

Parámetros de la ecuación de Antoine $\log_{10}(P) = A - (B / (T+C))$ P en bar y T en Kelvin			
	A	B	C
Biodiésel (oleato de metilo)	5,2252	2723,181	-91,822
Glicerol	3,937	1411,531	-200,566
Metanol	5,1585	1569,613	-34,846

Fuente: Nist Web Book

$$k_i = \frac{y_i}{x_i} = \frac{P_i^v}{P} \quad \text{Ecuación 3-1}$$

$$\alpha_{ij} = \frac{K_i}{K_j} = \frac{P_i^v}{P_j^v} \quad \text{Ecuación 3-2}$$

Tabla 3-2: Calculo de la volatilidad relativa – Primera propuesta destilación.

	Pv (bar) a 280 °C	Pv (bar) a 64,5 °C
Biodiésel (i) (oleato de metilo)	3,03	2,0 E-05
Glicerol	12,41	6,2 E-06
Metanol (j)	1952,80	13,60
α_{ij}	644,06	678448,9

Los datos que se obtienen del simulador son diferentes a los datos experimentales, sin embargo se hacen las propuestas con base en los resultados del simulador.

Luego se procede a calcular el número mínimo de etapas teóricas con la ecuación de Fenske (ecuación 3-3) y el reflujo mínimo con la correlación de Underwood (ecuación 3-4) y los resultados se presentan en la tabla 3-3

$$N_{min} = \frac{\log\left[\left(\frac{x_{i,N+1}}{x_{i,1}}\right)\left(\frac{x_{i,N+1}}{x_{i,1}}\right)\right]}{\log \alpha_{i,j}} \quad \text{Ecuación 3-3}$$

$$\frac{L_{\infty}}{D} = \frac{\left[\frac{x_{i,D}}{x_{i,\infty}} - (\alpha_{ij})_{\infty} \frac{x_{j,D}}{x_{j,\infty}}\right]}{(\alpha_{ij})_{\infty} - 1} \quad \text{Ecuación 3-4}$$

$$R_{min} = \frac{(L_{\infty})_{min}}{D} \quad \text{Ecuación 3-5}$$

Tabla 3-3: Número mínimo de etapas y reflujo mínimo – Primera propuesta destilación

N_{min}	1,16
R_{min}	0,039

El valor óptimo R/R_{\min} es aproximadamente 1,05 (Seader, 2008) por lo tanto se define un reflujo de 0,042 y 2 etapas; debido a que la corriente de alimento viene a alta temperatura se define con base en el equilibrio termodinámico, bajar temperatura a 170°C y así alimentar la columna en un plato inferior, en este caso sería el numero 2 (según la nomenclatura de Aspen PlusTM los platos se numeran de arriba hacia abajo). Adicional a esto se estableció la relación molar entre el alimento y el destilado la cual es de 0,9 que corresponde a la cantidad de metanol contenido en el alimento.

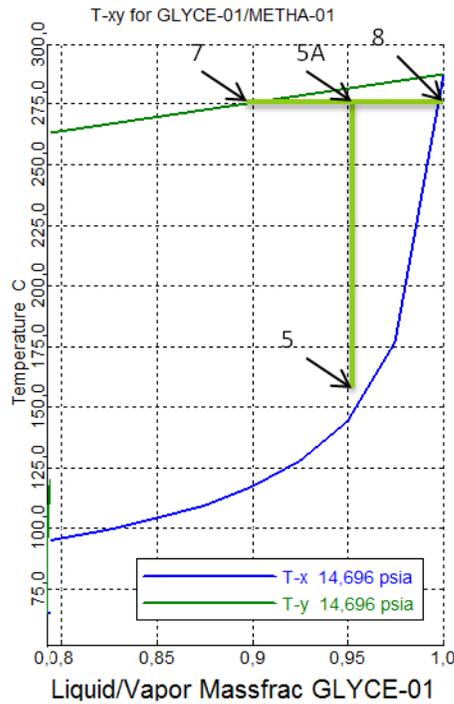
Con estos valores se realizó la simulación con el modulo RadFrac. Los resultados se presentan en la tabla 3-4.

Tabla 3-4: Resultados columna C101 – primera propuesta destilación.

Corrientes	1B	2	3
T(°C)	170	37,06	178,56
Fracción másica			
Biodiésel	0,41	0,001	0,897
Glicerol	0,04	0	0,098
Metanol	0,55	0,999	0,005
Flujo másico (kg/h)			
Biodiésel	1000,0	0,94	999,1
Glicerol	108,9	0,06	108,9
Metanol	1366,4	1361	5,39
Flujo másico Total(kg/h)	2475,3	1362	1113,3

A continuación se plantea la separación de la corriente 3 (figura 3-2) por medio de un decantador (D201), más adelante se va a recircular la corriente 7 que se va a unir a la corriente 3. Sin embargo la corriente resultante sigue estando dentro de la zona heterogénea, por lo tanto se propone utilizar un intercambiador (E201) especificando que la fracción de vapor sea cercano a cero, encontrándose que la temperatura a la que se cumple esta condición es 154 °C y ésta se usa en la operación del decantador del cual se consiguen 2 corrientes, una con biodiésel de alta pureza (corriente 6) y otra (corriente 5) rica en glicerol la cual se calienta a 275 °C y se coloca en un separador flash (C201), como se muestra en la figura 3-5, de la cual la corriente 7 se recircula y se une con la corriente 3. La corriente 8 es el glicerol de grado USP.

Figura 3-5: Equilibrio glicerol- biodiésel a 14,7psi – primera propuesta destilación.



La tabla 3-5 presenta los resultados de las corrientes de entrada y salida de este proceso y en el anexo F está a detalle la totalidad de las corrientes, adicional en la tabla 3-6 está la cantidad de energía que consume el proceso.

Tabla 3-5: Resultados finales primera propuesta destilación.

	1	2	6	8
P (psi)	3500	14,7	14,7	14,7
T(°C)	330	37,06	154	275
Fracción másica				
Biodiésel	0,41	0,001	0,994	0
Glicerol	0,04	0	0,001	0,997
Metanol	0,55	0,999	0,005	0,003
Flujo másico total(kg/h)	2475,3	1361,9	1004,9	108,4

En ésta primera propuesta de destilación se cumple el objetivo en cuanto a purificación de biodiésel (99,4% peso), recuperación de metanol (99,9% peso) y aprovechamiento del glicerol a grado USP (99,7% peso).

Tabla 3-6: Consumo de energía total – Primera propuesta destilación.

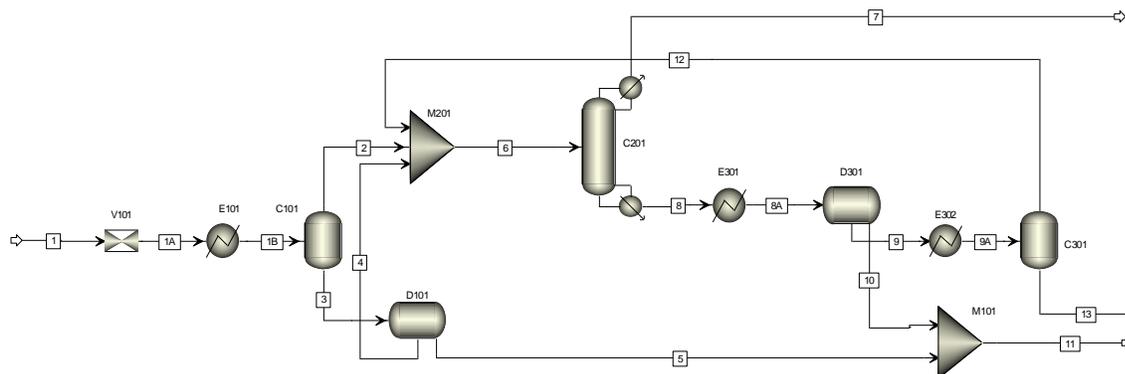
	Energía consumida (kW)	Energía consumida/Energía Total (%)
Preparación de materias primas y reacción	724,93	92,50%
Recuperación metanol	29,41	3,75%
Purificación biodiésel	0	0,00%
Purificación glicerol	29,35	3,75%
Total	783,69	100,00%

El consumo energético se presenta en el rehervidor de la torre de destilación para la purificación del metanol y en el intercambiador previo al separador flash de purificación del glicerol para un total de 783,69 kW/t biodiésel.

La facilidad operacional de esta propuesta se ve reflejada en el uso de pocos equipos. Para mejorar esta propuesta se deberá minimizar el consumo de energía o de ser posible reducir el número de equipos, sin dejar a un lado la pureza del biodiésel.

3.3 Segunda propuesta - Destilación

En una segunda propuesta se propone recuperar la mayor cantidad metanol del alimento (corriente 1) por medio de un separador flash C101. De esta se obtienen dos corrientes, la 3 que se separa en un decantador D101 y la 2 que luego se unirá con otras dos corrientes (12 y 4) que ingresarán a una columna de destilación donde se purifica el metanol. De esta torre sale metanol de alta pureza para recircularlo (corriente 7) y una segunda corriente rica en glicerol (corriente 8), la cual se colocará en el decantador D301 para recuperar el biodiésel que lleve y luego en la columna flash C301 para purificarlo a grado USP (Figura 3-6).

Figura 3-6: Diagrama de proceso de la segunda propuesta- destilación.

En los diagramas ternarios (figuras 3-7 y 3-8) se presenta de forma geométrica el proceso explicado anteriormente, de éstos se toman algunos valores de referencia para el diseño de los equipos, como es el caso de la torre de destilación, la cual se diseña teniendo como alimento la corriente 6 y como destilado y fondos las corrientes 7 y 8, respectivamente, como se muestra en la tabla 3-6.

Tabla 3-7: Datos de diseño columna C201 de la segunda propuesta destilación.

	Fracción molar		
	Alimento	Destilado	Fondos
Metanol	0,972	0,9996	0,029
Biodiésel	0,001	0,0002	0,018
Glicerol	0,027	0,0002	0,953
Flujo molar (kmol/h)	43,68	42,46	1,2233

Como se planteó en la primera propuesta de destilación, de igual manera se calculan los demás parámetros de la columna dando los siguientes resultados:

Tabla 3-8: Número mínimo de etapas y reflujo mínimo segunda propuesta - destilación.

N min	0,80061
R min	0,039

Por lo tanto se diseña la columna con 2 etapas y reflujo de 0,4 y la alimentación será en la etapa 2 y por balance de materia se encuentra que la relación de destilado /alimento es de 0,972.

Figura 3-7: Diagrama ternario metanol- glicerol – metil oleato (biodiésel) en base molar, presión de 14,7 psi, LLE a 142 °C.

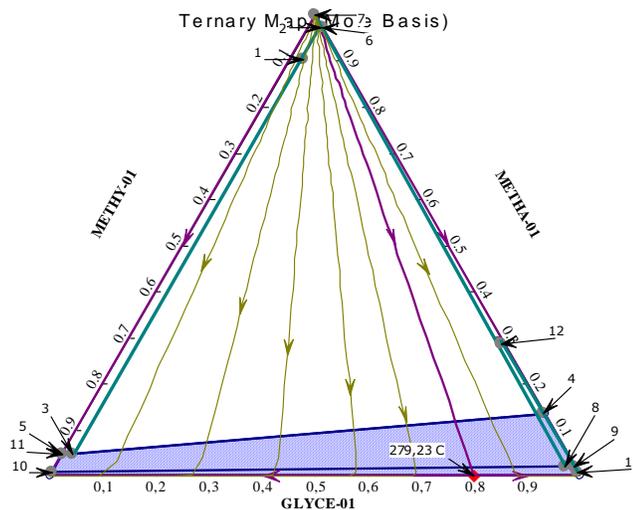
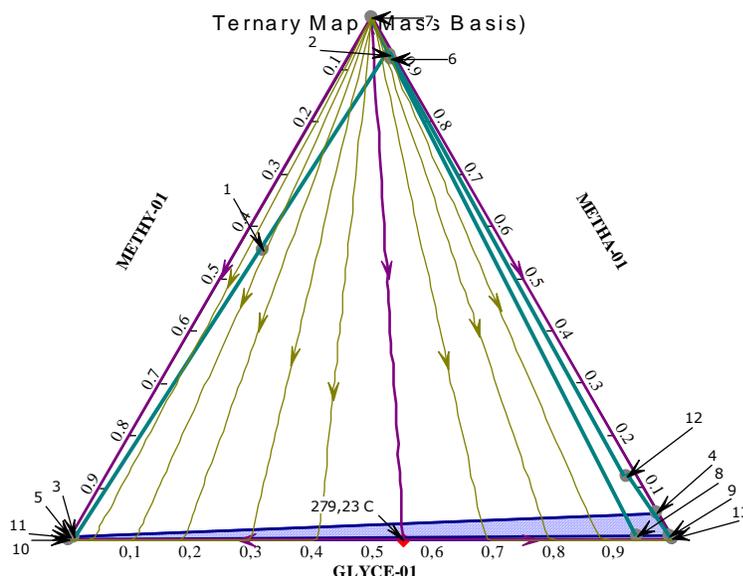


Figura 3-8: Diagrama ternario metanol- glicerol – metil oleato (biodiésel) en base másica, presión de 14,7psi, LLE a 142°C.



En la figura 3-6 se muestra el proceso completo, las especificaciones de los equipos se fueron ajustando de acuerdo a los requerimientos del proceso. En el separador flash C101 se emplearon las condiciones del análisis de sensibilidad realizado para la primera propuesta flash, que son 142 °C y 14,7 psi, al igual que el decantador D101 y D201, y el último separador flash C301 opera a las mismas condiciones que en la primera propuesta de destilación, a 275 °C y 14,7 psi.

Los resultados de las corrientes de salida se muestran en la tabla 3-9 y de manera detallada en el anexo G. En esta propuesta también se cumple el objetivo de purificar el biodiésel, el metanol y la glicerina con purezas de 99,4%, 99,7% y 99,7% peso, respectivamente.

Tabla 3-9: Resultados finales de la segunda propuesta – destilación.

Corrientes	1	7	11	13
P (psi)	3500	14,7	14,7	14,7
T(°C)	330	102,97	142	275
Fracción Másica				
Biodiésel	0,41	0,001	0,994	0
Glicerol	0,04	0,002	0,001	0,997
Metanol	0,55	0,997	0,005	0,003
Flujo másico total(kg/h)	2475,3	1364,8	1005,1	105,42

Tabla 3-10: Consumo de energía total – Segunda propuesta destilación.

	Energía consumida (kW)	Energía consumida/Energía Total (%)
Preparación de materias primas y reacción	724,9	93,22%
Recuperación metanol	40,7	5,23%
Purificación biodiésel	0	0,00%
Purificación glicerol	12,0	1,55%
Total	777,7	100,00%

En lo que se refiere a consumo energético se disminuyó el uso de energía en la purificación del glicerol pero aumentó en la recuperación de metanol en comparación con la primera propuesta, sin embargo el número de equipos aumento, en general no hay mucha variación en el consumo total de energía por lo que una posible mejora podría ser integrar equipos.

3.4 Tercera propuesta - Destilación

Para la tercera propuesta se emplea como base la primera propuesta de destilación, aunque con algunos cambios. En las dos primeras propuestas no se hace recirculación a la columna de destilación, en esta propuesta se aumenta el número de etapas con el fin de realizar un análisis más detallado en función del gasto mínimo de energía y de las restricciones de concentración.

En primer lugar se realiza un proceso donde no se hace recirculación a la columna (Figura 3-9) y luego uno con recirculación a la columna (Figura 3-10)

Se empleó un reflujo de 0,04, relación de destilado/alimento 0,9, presión 14,7 psi y número de etapas 4, el alimento se ajusto según el primer análisis de sensibilidad en las columnas flash a 142 °C.

Figura 3-9: Tercera propuesta destilación sin recirculación a la columna.

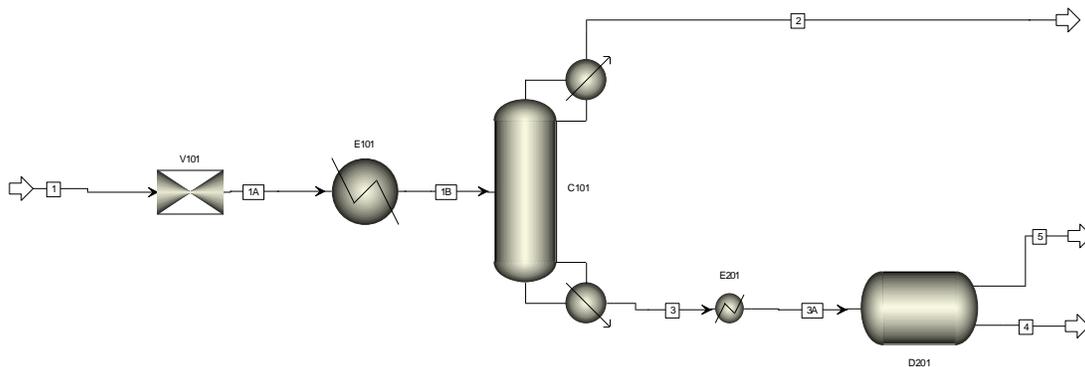


Figura 3-10: Tercera propuesta de destilación con recirculación a la columna.

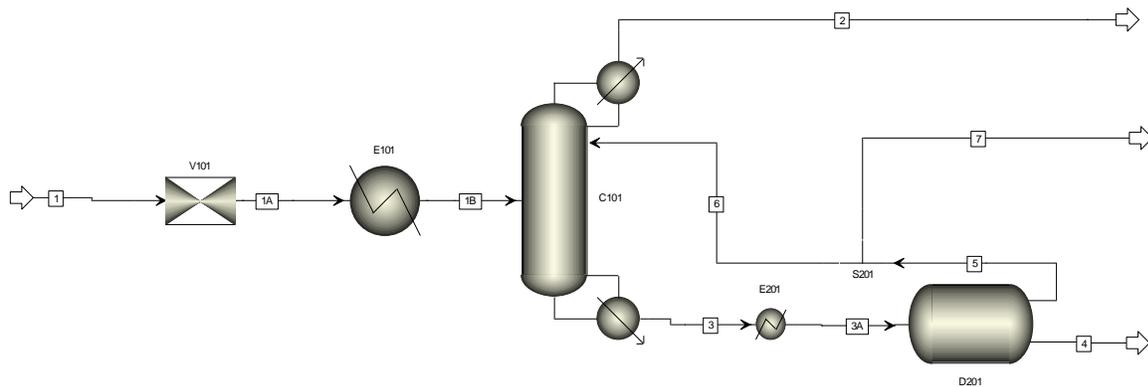


Tabla 3-11: Comparación de recirculación – tercera propuesta de destilación.

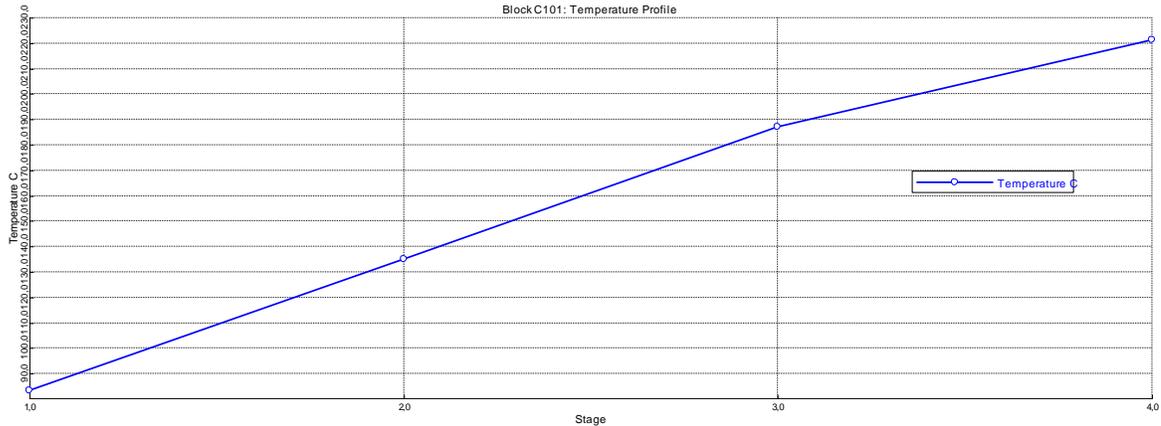
		Recirculación	
		Sin	Con
Pureza (%masa)	Biodiésel	99,58%	99,87%
	Glicerol	97,17%	99,68%
	Metanol	99,54%	99,93%
Recuperación (%masa)	Biodiésel	99,44%	99,98%
	Glicerol	98,29%	98,31%
	Metanol	99,55%	99,96%
Gasto energía (kW)		40,32	71,2

De la comparación entre los procesos se puede ver que con la recirculación los resultados en cuanto a pureza y recuperación son mejores, pero en cuanto a gasto energético es mejor sin la recirculación. Si también se tiene en cuenta que al glicerol se le debe dar un mayor valor agregado como por ejemplo purificarlo a grado USP, la propuesta con recirculación sería la mejor.

Se definió inicialmente que la corriente de recirculación a la columna se debía alimentar en la primera etapa y a 200 °C, para así encontrar unos valores iniciales y poder realizar uno o varios análisis de sensibilidad y poder minimizar el gasto energético.

Con esta primera aproximación se encontró que la columna presenta el perfil de temperatura presentado en la figura 3-11 y por lo tanto se definió hacer los análisis de sensibilidad entre 80 °C y 220 °C.

Figura 3-11: Perfil de temperatura de la columna C101 tercera propuesta de destilación.



El primer análisis de sensibilidad se hace sobre la temperatura de alimentación (Corriente 1) presentado en la tabla 3-12, allí se observa que entre menor es la temperatura, se incrementa la pureza de los productos, pero también aumenta el gasto energético en el rehedidor. Por lo tanto si se toma el gasto energético y la pureza del glicerol (grado USP) se puede decir que el alimento a 142°C es la mejor opción ya que cumple con las condiciones. A pesar de que sea poca la sensibilidad, si se entra al detalle que la mínima pureza de glicerol es 99,7% peso, este análisis resulta relevante.

Tabla 3-12: Análisis de sensibilidad para la temperatura del alimento de la columna C101.

Temp. °C	Pureza (fracción másica)			Calor rehedidor kW
	Biodiésel	Glicerol	Metanol	
80	0,9989	0,9981	0,9999	189,52
90	0,9989	0,9982	1,0000	151,29
100	0,9989	0,9982	1,0000	128,58
110	0,9989	0,9981	0,9999	111,60
120	0,9988	0,9981	0,9999	97,00
130	0,9988	0,9977	0,9998	83,56
140	0,9987	0,9971	0,9995	73,37
142	0,9987	0,9968	0,9993	71,18
150	0,9984	0,9941	0,9982	59,98
160	0,9972	0,9841	0,9939	34,93

El segundo análisis de sensibilidad que se planteó fue para la temperatura a la cual se debería recircular la corriente a la columna, y el resultado, teniendo en cuenta las mismas restricciones que en el anterior análisis de sensibilidad, fue 180°C y en cuanto a la etapa de alimentación se comparó la etapa 1 y 2, resultando ser mejor la etapa 1 ya que a cualquier temperatura gasta menor cantidad de energía.

Luego de tener todos los parámetros definidos se compararon los perfiles de composición entre las dos opciones (Figuras 3-12 a 3-15) y se encontró que al realizar la recirculación a esta columna, en el fondo (Etapa 4) se aumentó la concentración de biodiésel y glicerol y disminuyó la del metanol, mientras que en la cima se aumentó la de metanol y disminuyó la de biodiésel y glicerol, lo que quiere decir que se cumple con el objetivo implementando un decantador y recirculando parte de la corriente rica en glicerol.

Figura 3-12: Perfil de concentraciones fase líquida – tercera propuesta destilación sin recirculación.

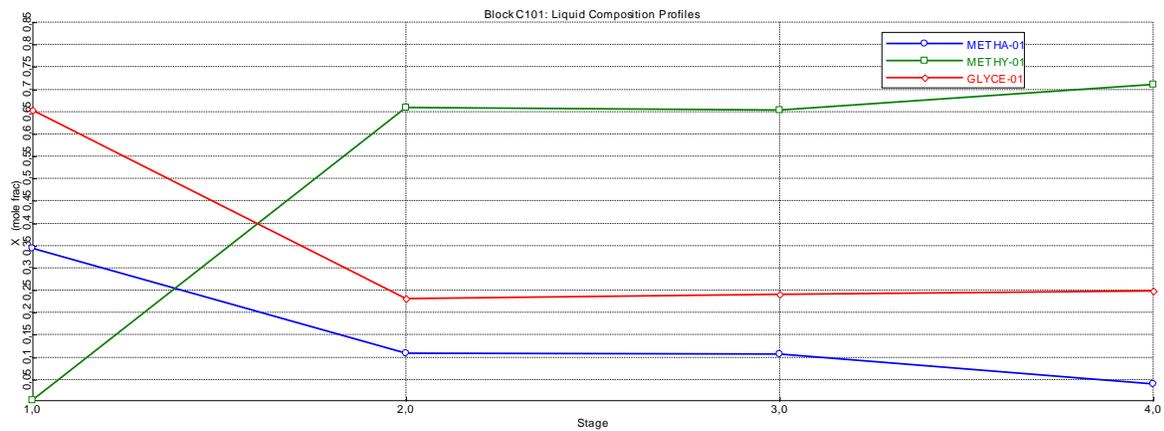


Figura 3-13: Perfil de concentraciones fase líquida – tercera propuesta destilación con recirculación.

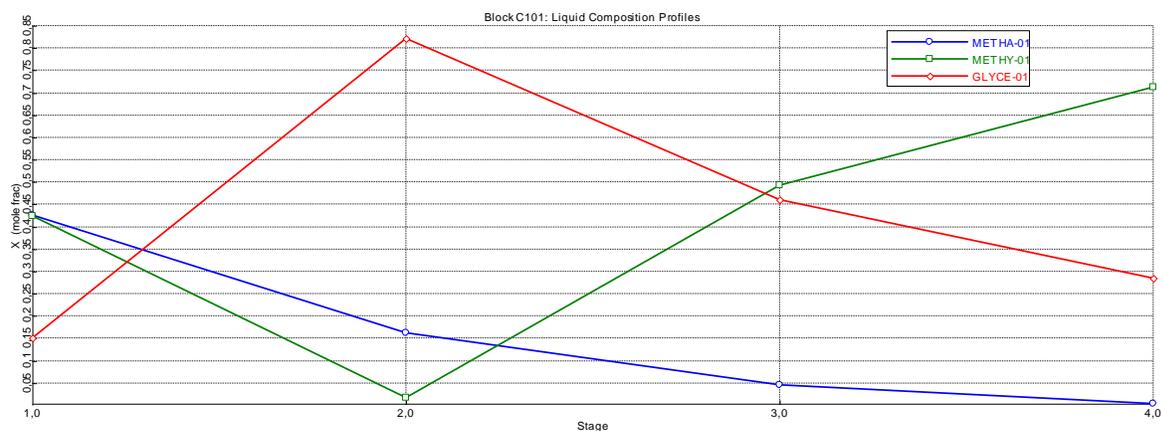


Figura 3-14: Perfil de concentraciones fase vapor – tercera propuesta destilación sin recirculación.

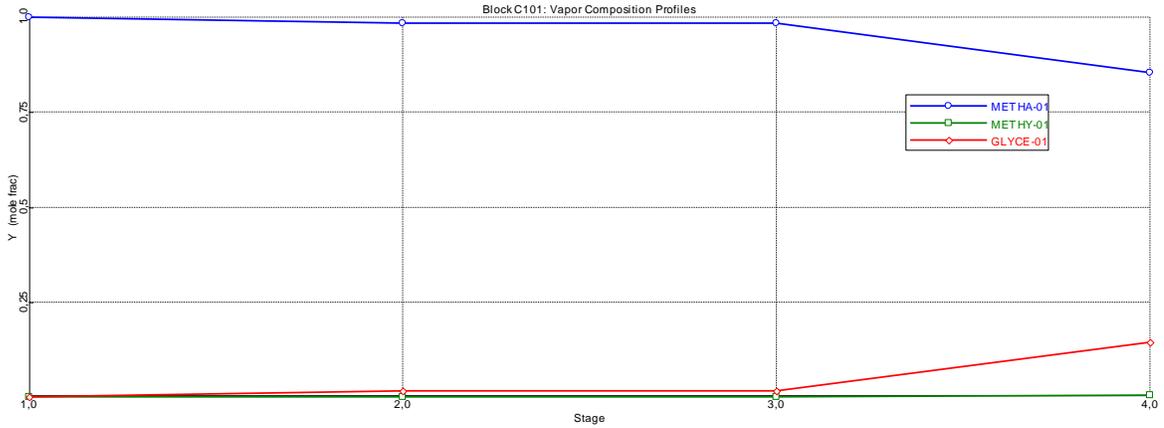
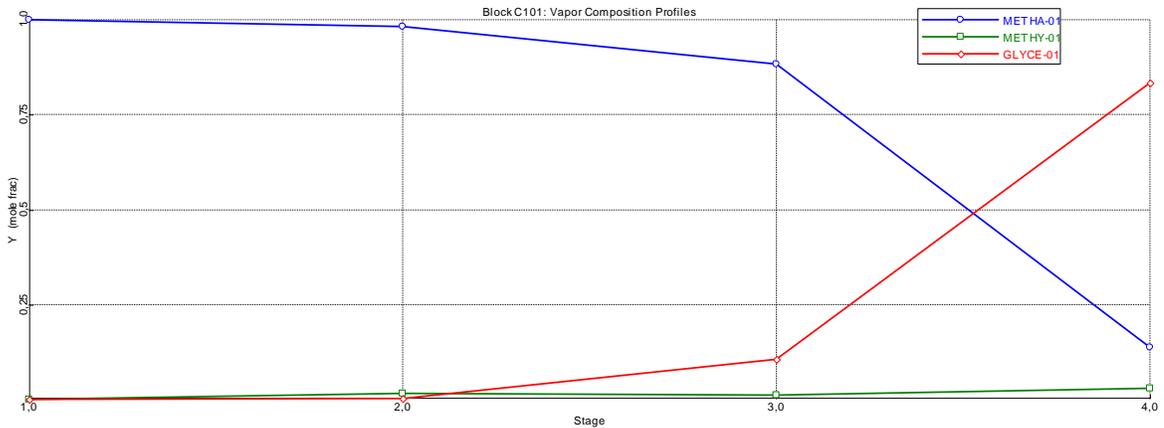


Figura 3-15: Perfil de concentraciones fase vapor – tercera propuesta destilación con recirculación.



Adicional se planteó el proceso en un diagrama ternario, en las figuras 3-16 y 3-17 se puede ver claramente que el primer proceso es una destilación, que al ver las líneas residuales se confirma su factibilidad y luego una separación de fases ya que la corriente 3 se encuentra bajo la curva binodal heterogénea.

Figura 3-16: Diagrama ternario metanol- glicerol – metil oleato (biodiésel) en base másica, presión de 14,7 psi, LLE a 180°C.

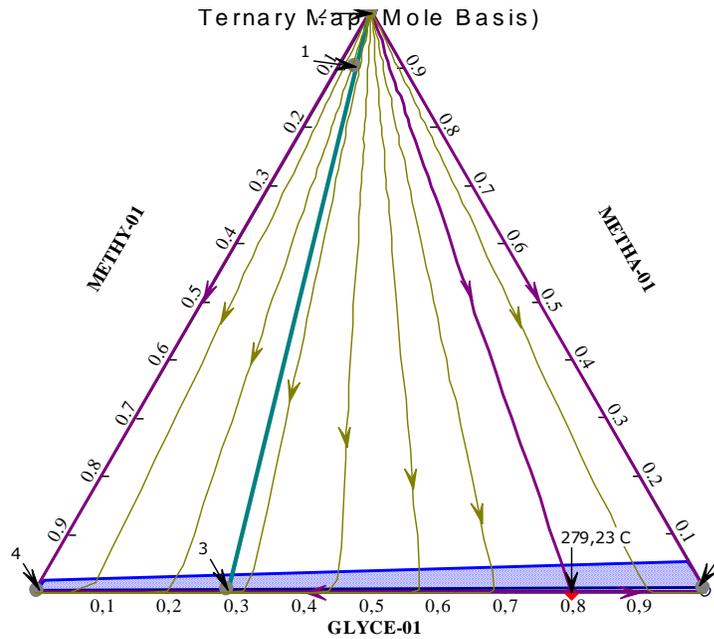


Figura 3-17: Diagrama ternario metanol- glicerol – metil oleato (biodiésel) en base molar, presión de 14,7 psi, LLE a 180°C.

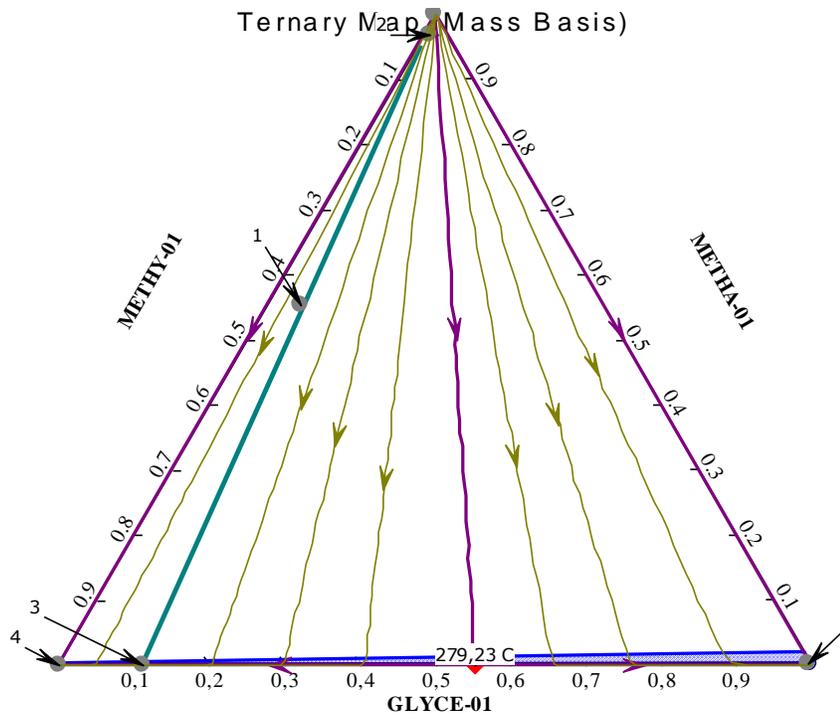


Tabla 3-13: Consumo de energía total de la tercera propuesta – destilación.

Corriente	1	2	4	7
P (psi)	3500	14,7	14,7	14,7
T(°C)	330	83,19	180	180
Fracción másica				
Biodiésel	0,41	0,000	0,999	0,001
Glicerol	0,04	0,001	0,001	0,997
Metanol	0,55	0,999	0,000	0,002
Flujo másico total(kg/h)	2475,3	1366,75	1001,1	107,41

Los resultados finales de la tercera propuesta con recirculación se presentan en la tabla 3-13 y la totalidad de las corrientes se presentan en el anexo H. Aquí se observa que la tercera propuesta con destilación alcanza los objetivos de pureza de biodiésel (99,9% peso), metanol (99,9% peso) y glicerol (99,7% peso).

Tabla 3-14: Resultados finales de la tercera propuesta – destilación.

	Energía consumida (kW)	Energía consumida/Energía Total (%)
Preparación de Materias primas y reacción	724,9	91,1%
Recuperación Metanol	71,2	8,9%
Purificación Biodiésel	0	0,00%
Purificación Glicerol	0	0,00%
TOTAL	796,1	100,0%

El gasto energético presentado en la tabla 3-14 muestra que no hay consumo energético en la purificación de biodiésel ni del glicerol pero si en la recuperación de metanol (9%), y en total el consumo, a pesar de ser mayor a la segunda propuesta con destilación, no difiere significativamente.

3.5 Comentarios y conclusiones

En este capítulo se presentaron tres propuestas que tuvieron en cuenta la operación de destilación, de las cuales se encontró que la segunda es la que menor gasto energético tiene con 777 kW/t biodiésel. La tercera opción muestra una ventaja fuerte frente a todos los procesos por su mínima cantidad de equipos empleados para el objetivo trazado y que además no difiere con la segunda propuesta por más del 4% en cuanto a consumo energético.

Si comparamos las propuestas con columnas de destilación contra las propuestas con separadores flash, se concluye que las ventajas de los separadores flash es el menor consumo de energía y en las columnas de destilación es la facilidad de las operaciones al tener menor número de equipos (tercera propuesta con columnas de destilación: 796 kW/t biodiésel). Sin embargo el incremento en el gasto energético con respecto a la propuesta que menor consumo tuvo (tercera propuesta con separadores flash: 749 kW/t biodiésel) es tan solo del 6,3%,

4. Integración energética de procesos

En este capítulo se integran los procesos de producción de biodiésel, purificación de biodiésel y aprovechamiento del glicerol, tanto con la mezcla metanol/glicerol como con el glicerol grado USP y se realiza una comparación entre las diferentes alternativas presentadas.

Adicionalmente se evalúa la posibilidad de implementar una red de intercambio de calor (HEN: heat exchangers network) en las alternativas para realizar un mejor aprovechamiento de la energía y así definir la alternativa más viable desde el punto de vista energético.

4.1 Comparación energética de las alternativas de purificación del biodiésel

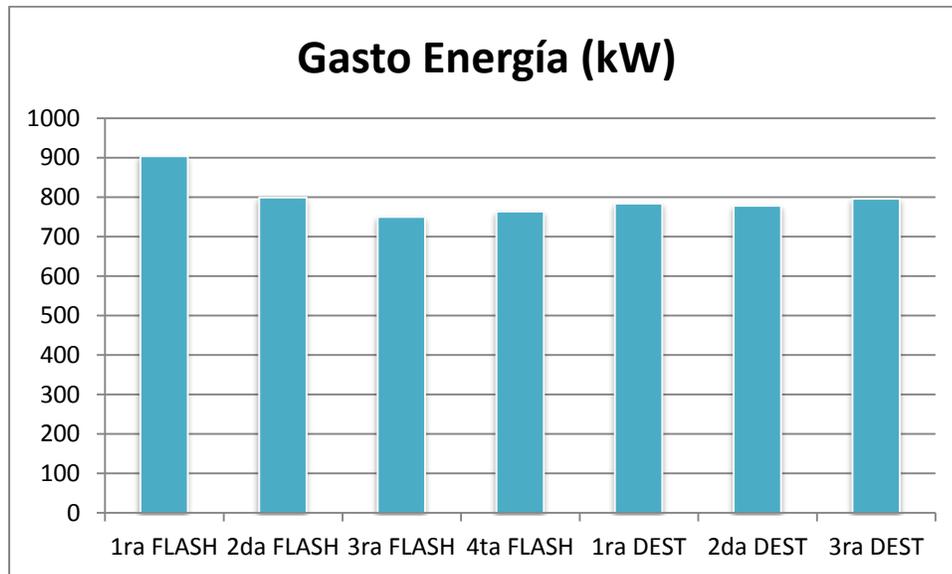
Con base en el proceso planteado inicialmente (Rodríguez, 2009) se tomó la corriente de salida del reactor y con ésta se plantearon las diferentes alternativas para la purificación del biodiésel y adicionalmente darle valor agregado al glicerol sea por medio de su purificación hasta grado USP (99,7%masa) o mezclándolo con metanol a determinadas condiciones (relación molar 6:1 metanol/glicerol, 1500 psi y 320°C) para emplearlo como materia prima en un proceso de producción de aditivos para diesel.

En total se realizaron 7 alternativas de purificación de biodiésel, de las que 4 empleaban separadores flash y las otras 3 columnas de destilación.

Tabla 4-1: Comparación entre alternativas de separación flash y destilación.

Propuesta		1ra flash	2da flash	3ra flash	4ta flash	1ra dest	2da dest	3ra dest
Pureza (%masa)	Biodiésel	99,5%	99,5%	99,4%	99,4%	99,4%	99,4%	99,9%
	Glicerol	99,9%	99,9%	99,7%	31,8%	99,7%	99,7%	99,7%
	Metanol	99,0%	99,3%	99,6%	100,0%	99,9%	99,7%	99,9%
Recup. (%masa)	Biodiésel	99,6%	99,3%	99,5%	99,3%	99,9%	99,9%	99,98%
	Glicerol	89,8%	96,3%	98,9%	99,4%	99,2%	96,5%	98,3%
	Metanol	99,8%	99,78%	99,6%	83,2%	99,6%	99,6%	99,96%
Gasto energía (kW)		898,0	799,0	749,5	763,5	783,7	777,7	796,1

Figura 4-1: Comparación energética.



Luego de realizar el análisis de los resultados encontrados se inicia descartando las 2 primeras opciones de flash ya que son las de mayor gasto energético y adicional el porcentaje de recuperación de glicerol es menor en comparación de las demás opciones. De las opciones de destilación la segunda propuesta se descarta debido a que la baja recuperación de glicerol conlleva a que las demás corrientes de salida estén con mayor cantidad de glicerol. Entre la primera y la tercera opción de destilación es mejor la tercera ya que presenta mayor facilidad operacional por tener menor cantidad de equipos y la diferencia en gasto energético entre ellas es menor al 2%.

Las tres opciones más relevantes se analizaron en conjunto con la sección de reacción, buscando minimizar el gasto energético, adicional a esto se debe colocar un intercambiador previo al reactor para calentar la mezcla a 330°C, en todos los procesos, debido a que al mezclar el metanol con el aceite de palma disminuye la temperatura de la mezcla a 310°C esto implica un consumo de 36 kW.

4.2 Primera propuesta - Integración energética

La primera propuesta de integración energética, es la tercera opción con separadores flash, en ésta se debe incrementar la temperatura en el separador que purifica el biodiésel para que éste cumpla la especificación, esto implica un aumento de 21 kW, para un total de 807 kW, este valor corresponde a integrar la purificación de biodiésel con la purificación del glicerol a grado USP y si se quiere integrar con la producción de aditivo para combustible, hacer la mezcla de metanol/glicerol y acondicionarla a 1500 psi y 320 °C necesita 110 kW adicionales, para un total de 917 kW (figura 4-2).

Los resultados de esta propuesta se presentan en la tabla 4-2, donde están las corrientes de entrada de aceite de palma y metanol (corrientes 1 y 2), las corrientes antes y después del reactor (corrientes 3A y 4) corriente de salida del biodiésel (corriente 10), y las corrientes de metanol y glicerol, las corrientes 14 y 18 corresponden a la purificación de glicerol a grado USP y la 20 y 21C a la mezcla para la preparación de aditivo para combustible.

Figura 4-2: Diagrama de proceso de la primera propuesta de integración energética.

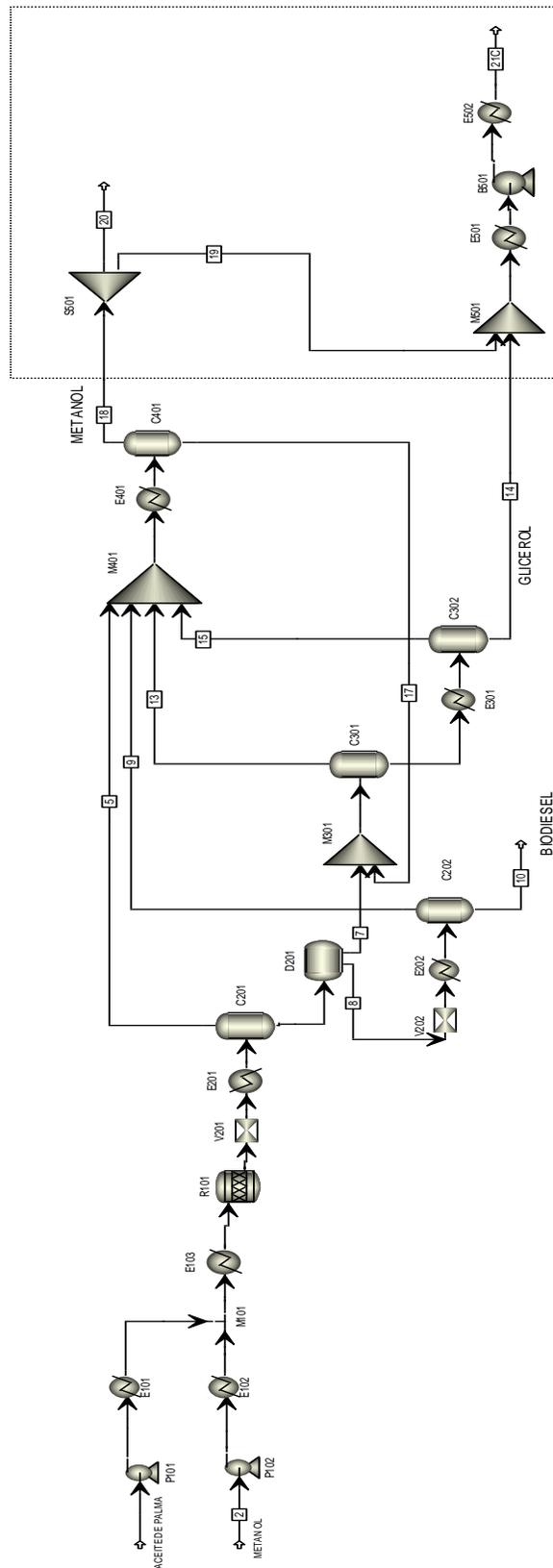


Tabla 4-2: Resultados de la primera propuesta de integración energética.

Corriente	1	2	3A	4	10	14	18	20	21C
P (psi)	14,7	14,7	3500	3500	14,7	14,7	14,7	14,7	1500
T(°C)	20	20	330	330	200	275	100	100	320
Fracción másica									
Biodiésel	0,000	0,000	0,000	0,41	0,998	0,000	0,004	0,004	0,003
Metanol	0,000	1,000	0,592	0,55	0,002	0,003	0,996	0,996	0,683
Glicerol	0,000	0,000	0,000	0,04	0,000	0,997	0,000	0,000	0,314
Aceite de palma	1,000	0,000	0,408	0,00	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Flujo másico total(kg/h)	1000	1450	2450	2450	1002	103	1345	1120	328

4.2.1 Primera propuesta con glicerol grado USP

La primera propuesta se planteó de dos formas, una es integrar la purificación del biodiésel con la purificación del glicerol a grado USP y la segunda es integrar con la producción de un aditivo para combustible, mezclando el glicerol con metanol.

Esta propuesta, en la que se lleva el glicerol a grado USP, corresponde al proceso presentado en la figura 4-2 sin incluir la sección posterior a las corrientes 14 y 18, rodeada por la línea punteada.

Tabla 4-3: Corrientes empleadas en HEN de la primera propuesta de integración energética con glicerol grado USP.

	T inicial (°C)	T final (°C)	Entalpía (kJ/h)
Corriente 1	87,5	330	516533
Corriente 2	45,8	330	1811604
Corriente 3	309,8	330	130108
Corriente 4	245,6	142	687600
Corriente 8	140,2	200	145682
Corriente 12	200	275	24654
Corriente 16	154	100	126603

Para realizar los cálculos de la red de intercambio de calor se empleo un $\Delta T=10^{\circ}\text{C}$, y en la corriente 2 hay cambio de fase a $64,5^{\circ}\text{C}$ (112,7 kW), esto se ve reflejado en las graficas compuesta y gran compuesta (Figura 4-3 y 4-4) en las líneas horizontales a esta temperatura.

Tabla 4-4: Corrientes de servicio empleadas en integración energética.

Corrientes de servicio	T superior (°C)	T inferior (°C)
Dowtherm A	400	350
Agua	20	25

Las corrientes de servicio empleadas fueron las propuestas por Rodríguez (2009)

Figura 4-3: Curva compuesta de la primera propuesta de integración energética con glicerol grado USP.

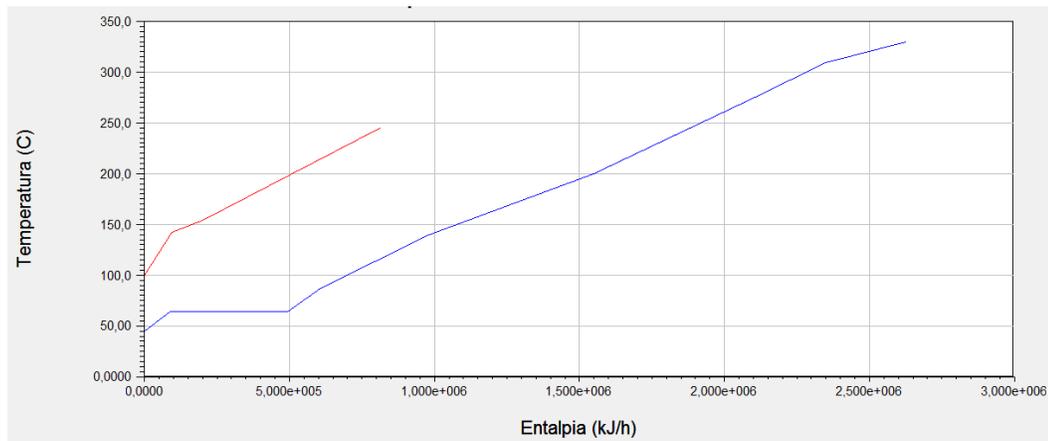
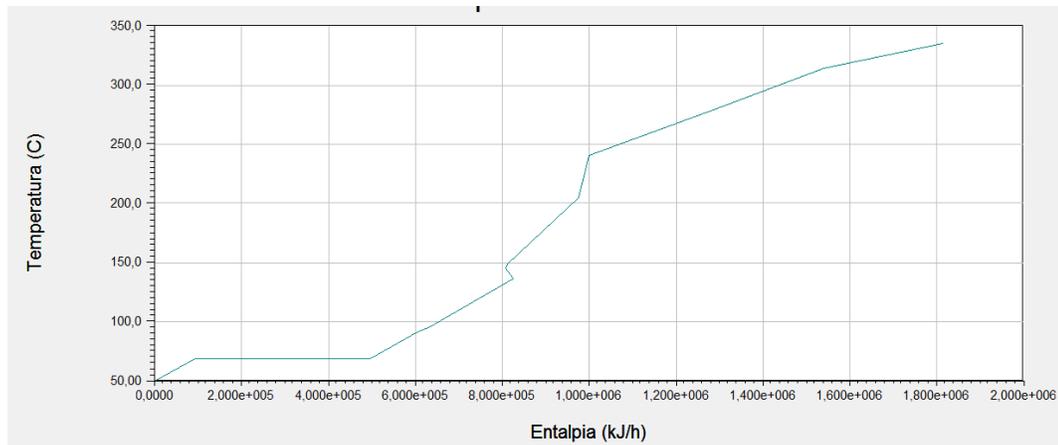


Figura 4-4: Curva gran compuesta de la primera propuesta de integración energética con glicerol grado USP



En las curva compuesta se observa que las corrientes frías requieren más energía de la disponible en el proceso por las corrientes calientes y la diferencia de temperaturas no llega hasta 10°C por lo tanto en este sistema no hay PINCH y en la curva gran compuesta se observa que este proceso requiere un total de 1,8E6 kJ/h (504 kW) debido a que se puede aprovechar toda la energía disponible en el proceso.

En las figuras 4-5 y 4-6 se muestran dos posibles disposiciones de los intercambiadores de calor, en la primera es usando corrientes de servicio y en la segunda es aprovechando la energía disponible en las corrientes calientes, para estos cálculos se empleo Aspen Energy Analyzer ®, en la tabla 4-5 se presenta el resumen de resultados de las 2 redes de intercambio.

Figura 4-5: Red inicial de intercambio de calor de la primera propuesta de integración energética con glicerol grado USP.

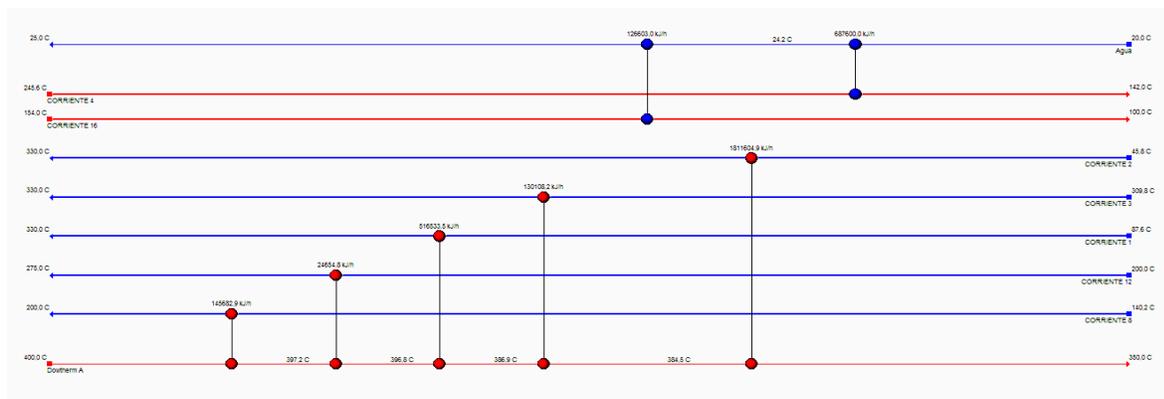


Figura 4-6: Red de intercambio de calor mejorada de la primera propuesta de integración energética con glicerol grado USP.

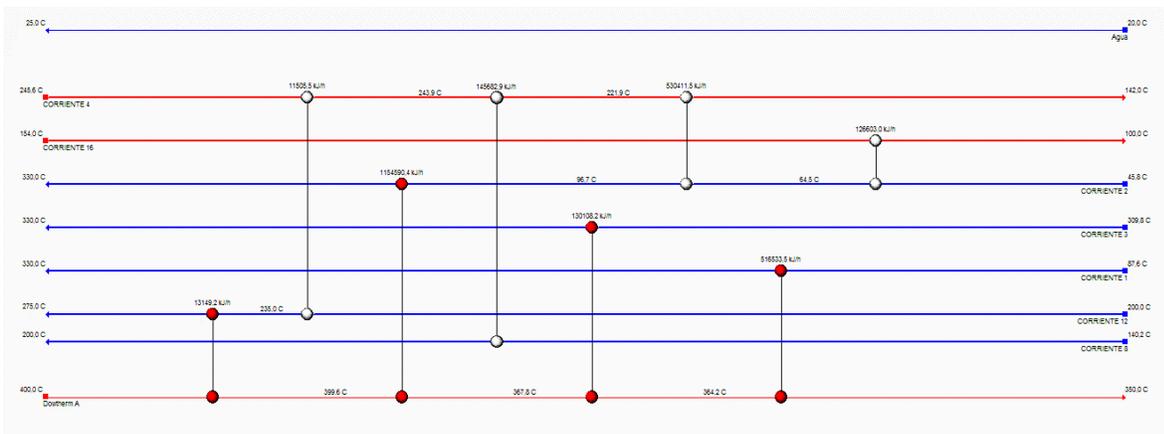


Tabla 4-5: Resultados de la integración energética de la primera propuesta con glicerol grado USP

	Área (m ²)	Unidades	Calentamiento (kW)	Enfriamiento (kW)
HEN inicial	101	7	730	226
HEN mejorada	122	8	504	0

Los resultados presentados en la tabla 4-5 no incluyen el gasto energético por cambios de presión que en este caso son 77 kW para un total de 807 kW en la inicial y 581 kW en la mejorada, lo que equivale a un ahorro de energía del 28%. El cálculo de las áreas se planteó con los coeficientes de transferencia de calor propuestos en el simulador para aceites combustibles, y el cálculo de éstas muestra que este aprovechamiento implica más área de intercambio de calor y un equipo más.

4.2.2 Primera propuesta con mezcla metanol - glicerol

En este caso es el proceso presentado en la figura 4-2 incluyendo la totalidad de las corrientes, es decir se lleva hasta una mezcla metanol/glicerol con relación molar 6:1 y a 1500 psi y 320 °C para la producción de un aditivo para combustible, por lo tanto son más las corrientes empleadas en la red de intercambio de calor (HEN).

Tabla 4-6: Corrientes empleadas en HEN de la primera propuesta de integración energética con mezcla metanol – glicerol.

	T inicial (°C)	T final (°C)	Entalpía (kJ/h)
Corriente 1	87,5	330	516533
Corriente 2	45,8	330	1812202
Corriente 3	309,8	330	130108
Corriente 4	245,6	142	687600
Corriente 8	140,2	200	145682
Corriente 12	200	275	24654
Corriente 16	154	100	126603
Corriente 21	169,2	68,75	311442
Corriente 21B	79,1	320	406475

En este proceso implica un cambio de fase en las corrientes 2 (64,5°C) y 11 (69°C), con base en la tabla 4-6 se calculan las curvas compuesta y gran compuesta (figuras 4-7 y 4-8) y también se plantean las redes de intercambio de calor (figuras 4-9 y 4-10),

Figura 4-7: Curva compuesta de la primera propuesta de integración energética con mezcla metanol – glicerol.

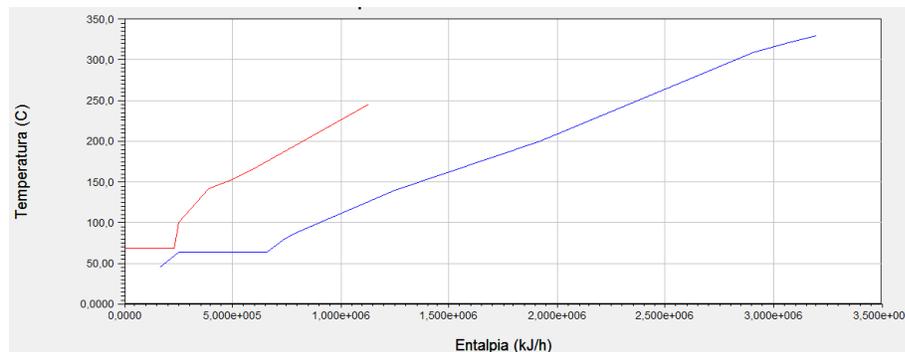


Figura 4-8: Curva gran compuesta de la primera propuesta de integración energética con mezcla metanol – glicerol.

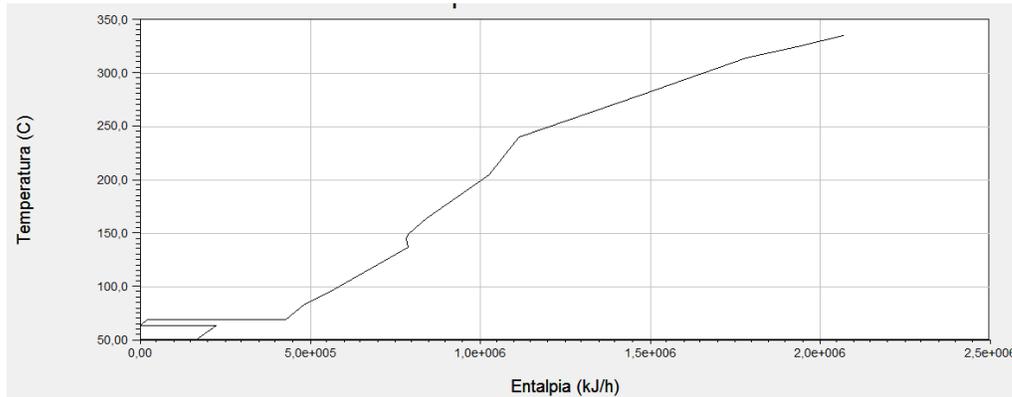


Figura 4-9: Red inicial de intercambio de calor de la primera propuesta de integración energética con mezcla metanol – glicerol.

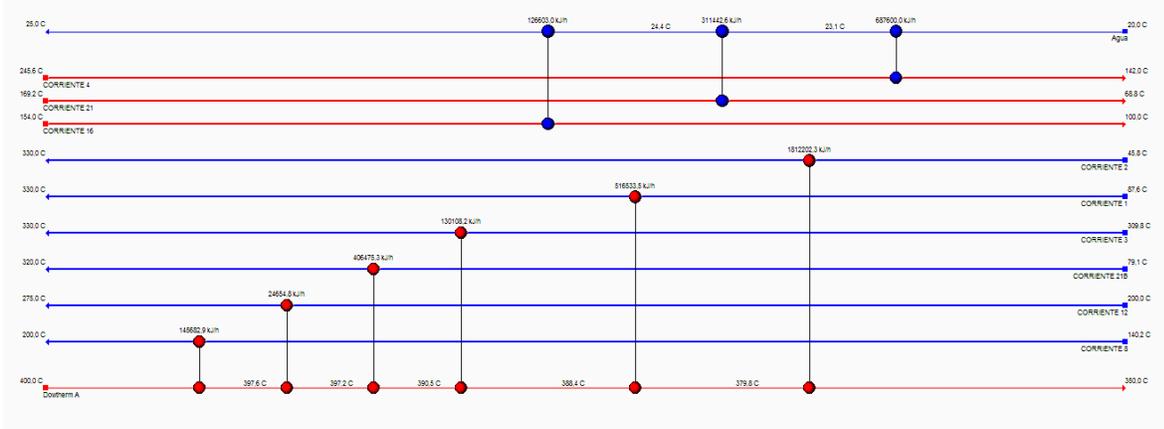
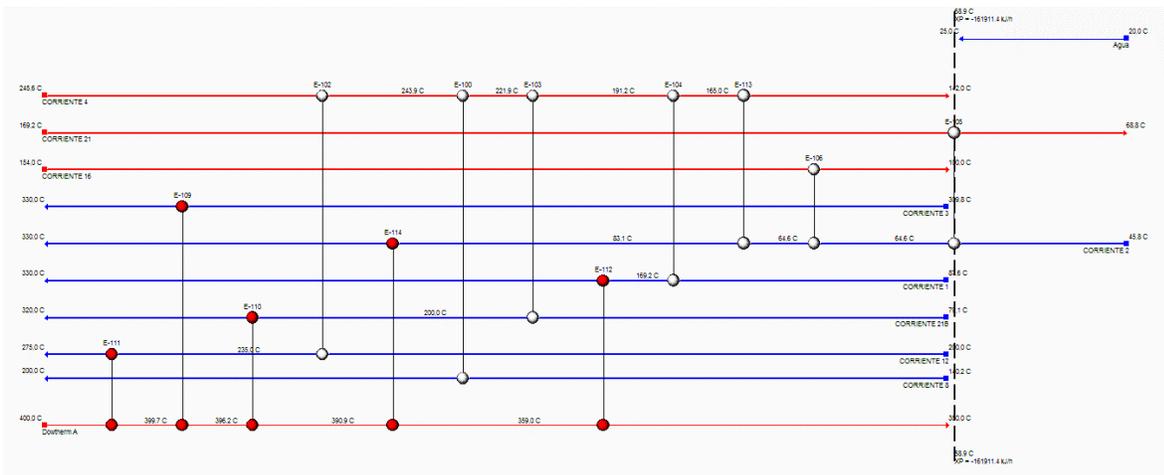


Figura 4-10 Red de intercambio de calor mejorada de la primera propuesta de integración energética con mezcla metanol – glicerol.



En las curvas compuesta y gran compuesta (figuras 4-7 y 4-8) se observa que se puede aprovechar toda la energía que tiene las corrientes calientes, en este proceso hay punto PINCH entre 60°C y 70°C, en las figuras 4-9 y 4-10 se observa cómo se realiza este aprovechamiento de energía por medio de redes de intercambio y los resultados de estas redes se presentan en la tabla 4-7.

Tabla 4-7: Resultados de la integración energética de la primera propuesta con mezcla metanol – glicerol.

	Área (m ²)	Unidades	Calentamiento (kW)	Enfriamiento (kW)
HEN inicial	130	9	843	313
HEN mejorada	380	12	531	0

Los resultados presentados en la tabla 4-7 no incluyen el gasto energético por cambios de presión que en este caso son 81 kW para un total de 924 kW en la inicial y 611 kW en la mejorada lo que equivale a un ahorro de energía de 34%.

4.3 Segunda propuesta - Integración energética

La segunda propuesta de integración energética, es unir la cuarta opción de separadores flash con la producción de aditivo para combustible, donde el glicerol se lleva directamente a la mezcla metanol/glicerol 6:1 molar a 1500 psi y 320 °C, en la opción planteada en la sección 2.5 se propone aprovechar la energía del intercambiador de enfriamiento que está luego del reactor, sin embargo para poder analizar de manera integral todas las corrientes, no se hace esta operación sino que se coloca un intercambiador aparte (figura 4-11) esto implica que el consumo energético sea de 917 kW.

En cuanto al objetivo de purificación de biodiésel, éste se cumple (corriente 7, tabla 4-8), la totalidad del glicerol se mezcla con parte del metanol y el que queda disponible será para recircularlo o para enviarlo a otro proceso, los resultados están en la tabla 4-8.

Figura 4-11: Diagrama de proceso de la segunda propuesta de integración energética.

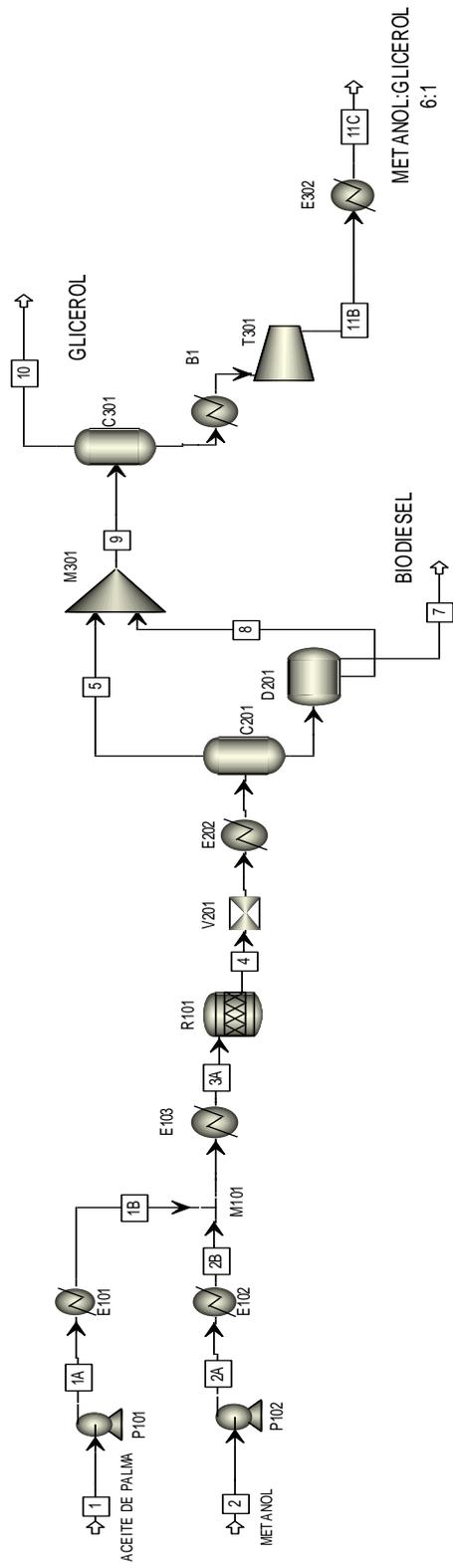


Tabla 4-8: Resultados de la segunda propuesta de integración energética.

	1	2	3A	4	7	10	11C
P (PSI)	14,7	14,7	3500	3500	14,7	14,7	1500
T(°C)	20	20	330	330	142	68,98	320
Fracción másica							
Biodiésel	0,000	0,000	0,000	0,41	0,994	0,000	0,021
Metanol	0,000	1,000	0,592	0,55	0,005	1,000	0,667
Glicerol	0,000	0,000	0,000	0,04	0,001	0,000	0,312
Aceite de palma	1,000	0,000	0,408	0,00	0,000	0,000	0,000
Flujo másico total(kg/h)	1000	1450	2450	2450	1003	1115	331,7
Fracción molar							
Biodiésel	0,000	1,000	0,976	0,903	0,046	1,000	0,858
Metanol	0,000	0,000	0,000	0,073	0,952	0,000	0,003
Glicerol	0,000	0,000	0,000	0,024	0,002	0,000	0,139
Aceite de palma	1,000	0,000	0,024	0,000	0,000	0,000	0,000
Flujo molar total (kmol/h)	1,13	45,25	46,38	46,38	3,53	34,79	8,06

Con la energía de cada corriente (tabla 4-9) se calculan las curvas compuesta y gran compuesta de este proceso (figuras 4-12 y 4-13) donde se aprecia que se puede aprovechar toda la energía de las corrientes calientes, y en la figura 4-14 se plantea una red de intercambio sin aprovechamiento de energía, donde se emplean corrientes de servicio, y la figura 4-15 presenta una red donde se aprovecha la energía de las corrientes calientes.

Tabla 4-9: Corrientes empleadas en HEN de la segunda propuesta de integración energética con mezcla metanol – glicerol.

	T inicial (°C)	T final (°C)	Entalpía (kJ/h)
Corriente 1	87,5	330	516533
Corriente 2	45,8	330	1812202
Corriente 3	309,8	330	130108
Corriente 4	237,6	142	673000
Corriente 11	68,9	223,73	423816
Corriente 11B	467	320	162000

Figura 4-15: Red de intercambio de calor mejorada de la segunda propuesta de integración energética con mezcla metanol – glicerol.

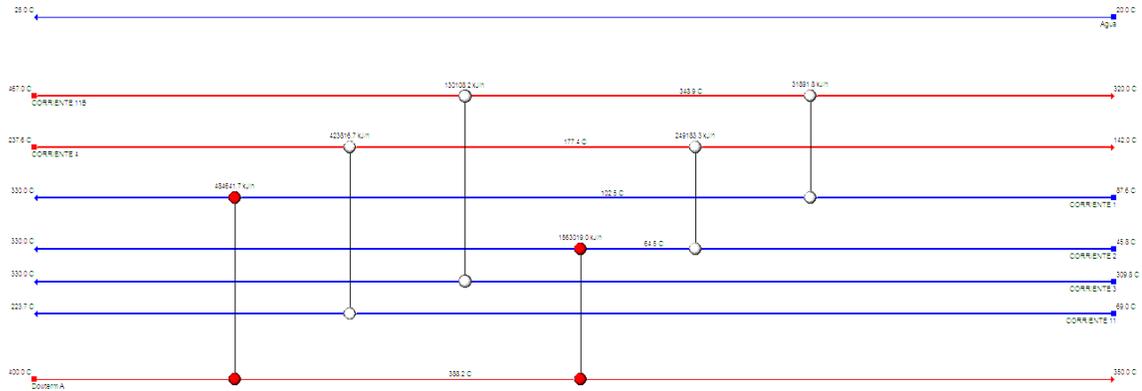


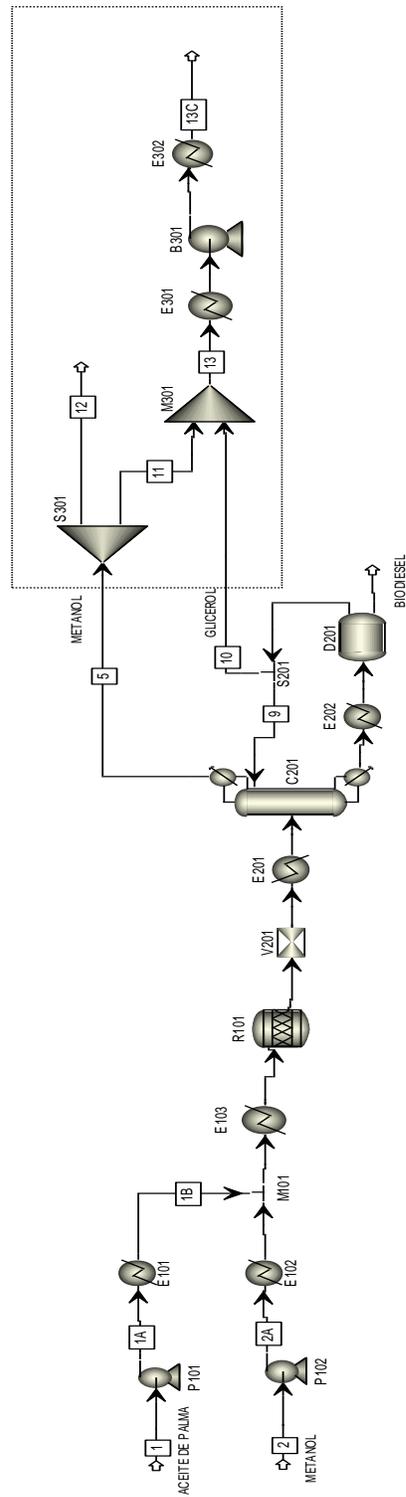
Tabla 4-10: Resultados de la integración energética de la segunda propuesta con mezcla metanol – glicerol.

	Área (m ²)	Unidades	Calentamiento (kW)	Enfriamiento (kW)
HEN inicial	102	6	801	232
HEN mejorada	107	6	569	0

Los resultados presentados en la tabla 4-10 no incluyen el gasto energético por cambios de presión que en este caso son 116 kW para un total de 917 kW en la inicial y 685 kW en la mejorada lo que equivale a un ahorro de energía de 25%.

4.4 Tercera propuesta - Integración energética

Esta propuesta de integración energética es la unión de la tercera opción con columnas de destilación con las dos opciones de aprovechamiento del glicerol, una es llevarlo a grado USP y la otra es la mezcla metanol/glicerol 6:1 molar a 1500 psi y 320°C. Cada una de estas con una gasto energético de 832 kW y 942 kW respectivamente (Figura 4-16).

Figura 4-16: Tercera propuesta destilación integrada con la sección de reacción.

En este proceso (Tabla 4-11) las corrientes 5 y 10 corresponden a la purificación de glicerol a grado USP y las corrientes 12 y 13C a la mezcla para la preparación de aditivo para combustible.

Tabla 4-11: Resultados tercera propuesta destilación integrada con la sección de reacción.

	1	2	3A	4	5	7	10	12	13C
P (PSI)	14,7	14,7	3500	3500	14,7	14,7	14,7	14,7	1500
T(°C)	20	20	330	330	79,2	180	180	79,2	320
Fracción másica									
Biodiésel	0,000	0,000	0,000	0,410	0,000	0,999	0,001	0,000	0,000
Metanol	0,000	1,000	0,592	0,548	1,000	0,000	0,002	1,000	0,687
Glicerol	0,000	0,000	0,000	0,042	0,000	0,001	0,997	0,000	0,313
Aceite de palma	1,000	0,000	0,408	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Flujo másico total(kg/h)	1000	1450	2450	2450	1342	1006	103	1117	328

4.4.1 Tercera propuesta con glicerol grado USP

Esta propuesta corresponde al diagrama de flujo presentado en la figura 4-16 sin incluir lo que está dentro de la línea punteada, es decir llevando el glicerol a grado USP, las corrientes que pueden usarse en la red de intercambio de calor se presentan en la tabla 4-12.

Con ayuda de estas corrientes se puede graficar las curvas compuesta y gran compuesta (figuras 4-17 y 4-18) en las que se puede observar si el proceso tiene punto PINCH, como en este caso que está entre 60 y 70°C, adicionalmente las líneas horizontales representan un cambio de fase.

Tabla 4-12: Corrientes empleadas en HEN de la tercera propuesta de integración energética con glicerol grado USP.

	T inicial (°C)	T final (°C)	Entalpía (kJ/h)
Corriente 1	87,5	330	516533
Corriente 2	45,8	330	1812202
Corriente 3	309,8	330	130108
Corriente 4	237,6	142	673200
Condensador	80	79	237000
Rehervidor	219	220	251700
Corriente 6	220	180	115360

Figura 4-17: Curva compuesta de la tercera propuesta de integración energética con glicerol grado USP.

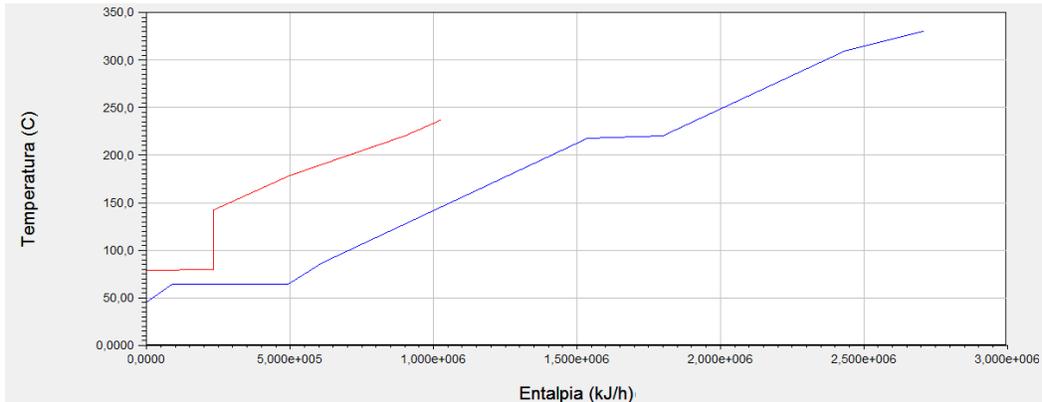


Figura 4-18: Curva gran compuesta de la tercera propuesta de integración energética con glicerol grado USP.

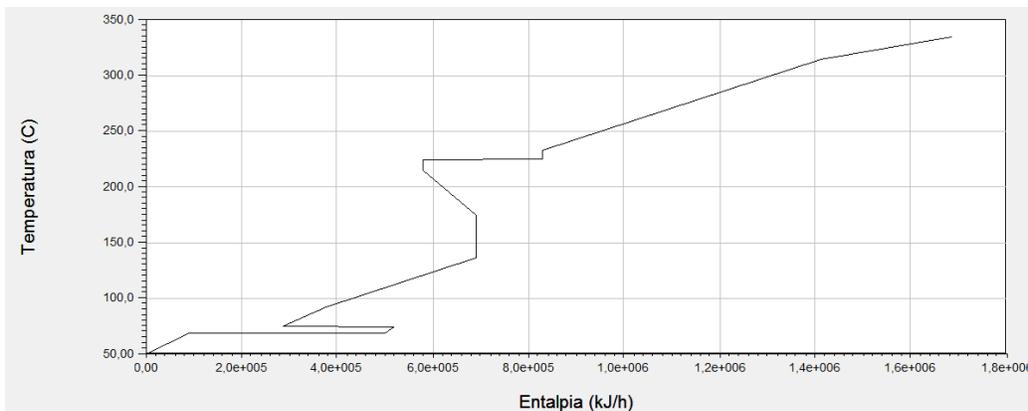


Figura 4-19: Red inicial de intercambio de calor de la tercera propuesta de integración energética con glicerol grado USP.

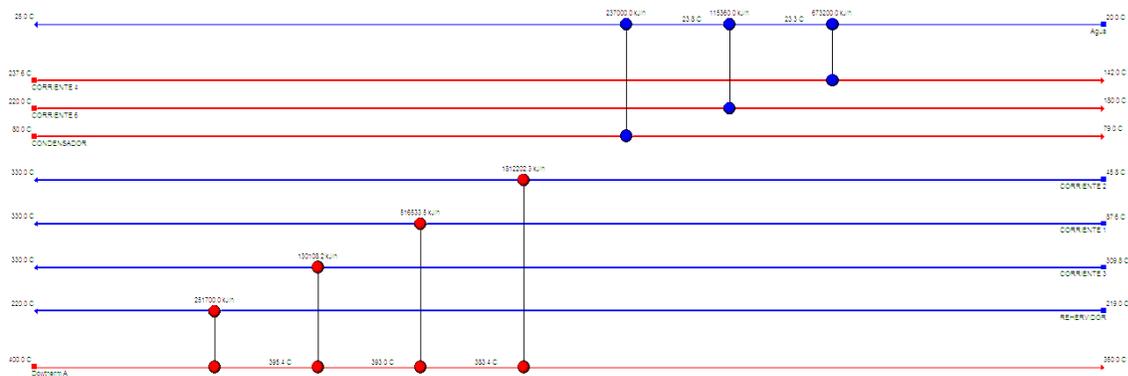
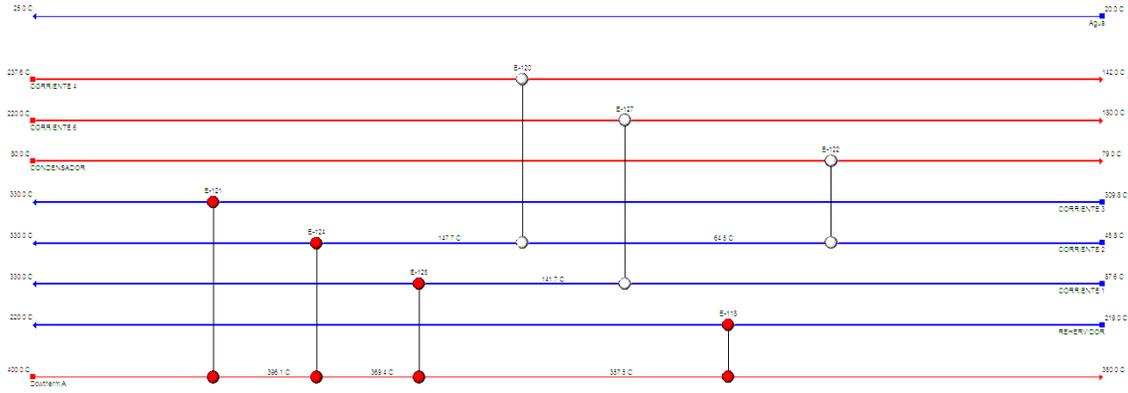


Figura 4-20: Red de intercambio de calor mejorada de la tercera propuesta de integración energética con glicerol grado USP.



En este caso debido a la presencia de un condensador y un rehervidor se puede hacer un mayor aprovechamiento de energía que en las propuestas anteriores de integración energética, esto se ve reflejado en las curvas compuesta y gran compuesta (Figuras 4-17 y 4-18), al disminuir la diferencia entre la energía que tienen las corrientes calientes y la requerida por las corrientes frías. Y adicionalmente necesitan menor número de unidades (figuras 4-19 y 4-20)

Tabla 4-13: Resultados de la integración energética de la tercera propuesta con glicerol grado USP.

	Área (m ²)	Unidades	Calentamiento (kW)	Enfriamiento (kW)
HEN inicial	107	7	753	285
HEN mejorada	169	7	468	0

Los resultados presentados en la tabla 4-13 no incluyen el gasto energético por cambios de presión que en este caso son 77 kW para un total de 830 kW en la inicial y 545 kW en la mejorada lo que equivale a un ahorro de energía de 34%.

4.4.2 Tercera propuesta con mezcla metanol - glicerol

Esta propuesta corresponde al diagrama de flujo presentado en la figura 4-16 incluyendo lo que está dentro de la línea punteada, es decir llevando el glicerol a una mezcla con metanol para ser usada en un proceso de producción de aditivo para diesel, las corrientes que pueden usarse en la red de intercambio de calor se presentan en la tabla 4-14.

Tabla 4-14: Corrientes empleadas en HEN de la tercera propuesta de integración energética con mezcla metanol – glicerol.

	T inicial (°C)	T final (°C)	Entalpía (kJ/h)
Corriente 1	87,5	330	516533
Corriente 2	45,8	330	1812202
Corriente 3	309,8	330	130108
Corriente 4	237,6	142	673200
Condensador	80	79	237000
Rehervidor	219	220	251700
Corriente 6	220	180	115360
Corriente 13	132	68,7	276782
Corriente 13B	79	320	405603

Con los datos presentados en la tabla 4-14 se trazan las curvas compuesta y gran compuesta (figuras 4-21 y 4-22) y adicionalmente se plantean las redes de intercambio de calor para esta propuesta presentadas en las figuras 4-23 y 4-24 y el resumen de resultados en la tabla 4-15.

Figura 4-21: Curva compuesta de la tercera propuesta de integración energética con mezcla metanol – glicerol.

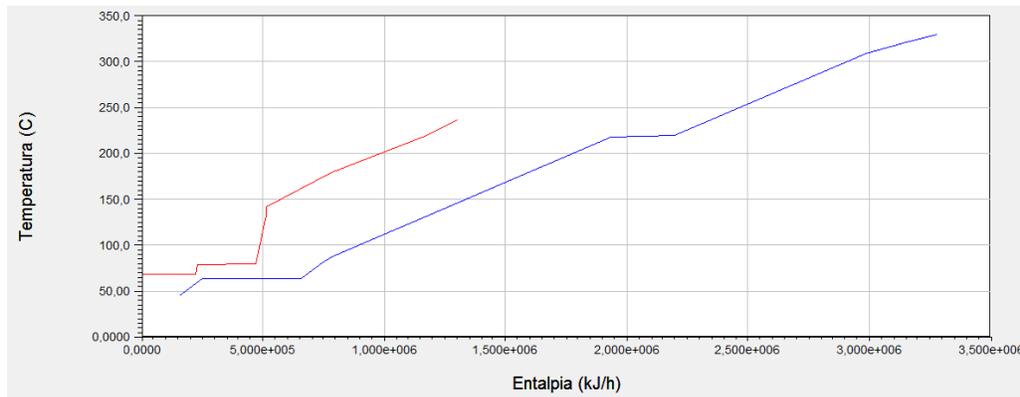


Figura 4-22: Curva gran compuesta de la tercera propuesta de integración energética con mezcla metanol – glicerol.

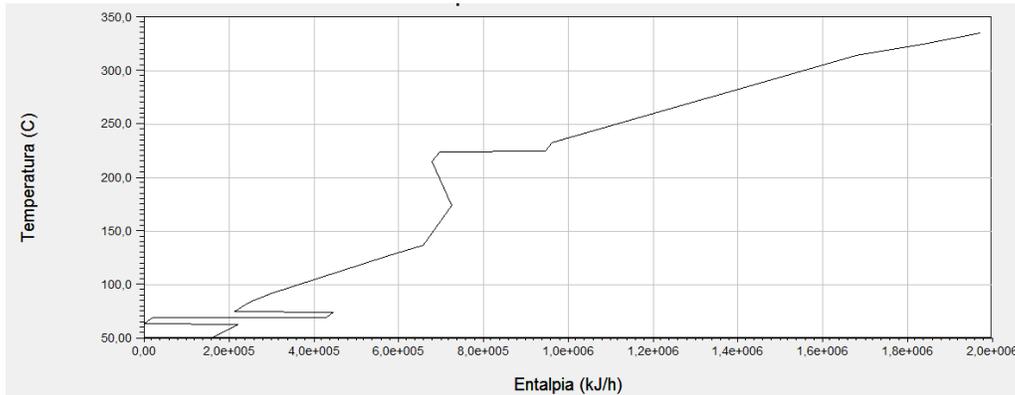


Figura 4-23: Red inicial de intercambio de calor de la tercera propuesta de integración energética con mezcla metanol – glicerol.

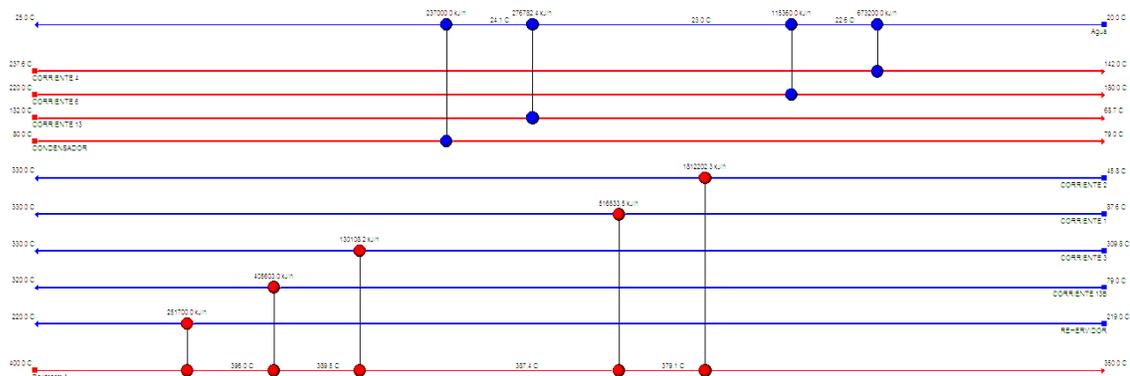


Figura 4-24: Red de intercambio de calor mejorada de la tercera propuesta de integración energética con mezcla metanol – glicerol.

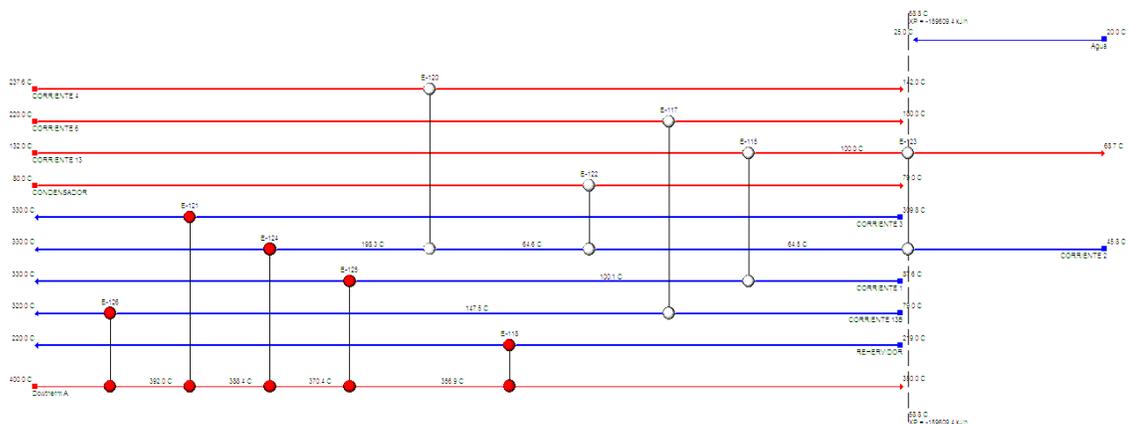


Tabla 4-15: Resultados de la integración energética de la tercera propuesta con mezcla metanol – glicerol.

	Área (m ²)	Unidades	Calentamiento (kW)	Enfriamiento (kW)
HEN inicial	128	9	866	362
HEN mejorada	391	10	504	0

Los resultados presentados en la tabla 4-15 no incluyen el gasto energético por cambios de presión que en este caso son 81 kW para un total de 946 kW en la inicial y 584 kW en la mejorada lo que equivale a un ahorro de energía de 38%.

4.5 Comentarios y conclusiones

De estas tres propuestas la que más ventajas presenta es la tercera propuesta es decir con destilación (Tabla 4-16), ésta da resultados de consumo energético por debajo de los calculados para el proceso con catálisis básica (Lee, 2010) llevando el glicerol a grado USP y también si se hace la mezcla de metanol/glicerol 6:1 molar a 1500 psi y 320°C y adicionalmente es la que menor número de equipos emplea para lograr los objetivos de purificación de biodiésel, recuperación de metanol y aprovechamiento de glicerol al llevarlo a grado USP, es decir mayor facilidad operacional.

Tabla 4-16: Consumo energético en producción y purificación de biodiésel, recuperación de metanol y aprovechamiento del glicerol.

	Aprovechamiento del glicerol Consumo energético (kW)	
	Grado USP	Aditivo combustible (Mezcla metanol/glicerol)
Primera propuesta - Integración energética	581	611
Segunda propuesta - Integración energética	---	685
Tercera propuesta - Integración energética	545	584
Catálisis básica (tradicional)	570	680

Si se compara frente al proceso tradicional con catalizador alcalino (Lee, 2010) se tienen tres opciones con menor gasto energético, una opción con el glicerol a grado USP (tercera propuesta) y dos opciones con la mezcla metanol /glicerol (primera y tercera propuesta) adicionalmente el proceso tradicional tiene la desventaja que presenta mayor dificultad operacional al tener que emplear mas operaciones para lavado y neutralización del catalizador.

5. Conclusiones y recomendaciones

5.1 Conclusiones

La producción de biodiésel a condiciones supercríticas, estudiada por el ingeniero Ignacio Rodríguez (Rodríguez, 2009), da como resultado una corriente a 3500 psi y 330°C con una concentración de 41% peso de biodiésel, 55% peso de metanol y 4% peso de glicerol, de la cual es posible purificar el biodiésel, recuperar el metanol y dar un aprovechamiento al glicerol de manera viable desde el punto de vista energético.

Se propusieron varias posibles rutas para cumplir el objetivo principal y adicionalmente dar valor agregado al glicerol, esto con el fin de que el consumo energético fuera comparable con el proceso tradicional con catalizador alcalino.

Cada propuesta fue simulada en Aspen Plus™ y estuvo enfocada en la termodinámica del sistema biodiésel - metanol – glicerol, empleando el modelo de contribución de grupos de UNIFAC para las operaciones a baja presión y a alta presión el modelo de Peng- Robinson.

La propuesta que mejor resultado tuvo en cuanto a consumo energético fue la planteada con destilación, la cual en comparación con el proceso tradicional fue menor el consumo en un 4% si se integraban con el proceso de purificación de glicerol a grado USP y si se integraban con el proceso de producción de aditivo para diesel es 13% menor; lo que quiere decir que la integración energética es la mejor ruta para hacer más factible este proceso.

5.2 Recomendaciones

Se recomienda realizar un estudio económico detallado, que incluya tamaño de equipos, el cual podrá aportar más elementos de decisión que ayuden a la investigación de la producción de biodiésel con procesos supercríticos, para esto es necesario hacer un estudio, de costos fijos y variables, con el cual se pueda complementar esta comparación entre el proceso tradicional y el supercrítico, ya que con la integración de procesos se disminuyó considerablemente el consumo energético y con estudios económicos podrían ser un “input” para realizar pruebas piloto o incluso industriales.

Debido a que se mantuvieron las propiedades obtenidas en el simulador para comparar con la literatura y estas difieren con algunos datos experimentales, se recomienda ajustar el método de cálculo (UNIFAC – parámetros de contribución de grupos) para validar las propuestas.

Anexo A: Preparación mezcla 6:1 metanol/glicerol a 1500 psi y 320 °C

A continuación se presenta la simulación para la preparación de una mezcla metanol/glicerol 6:1 a 1500 psi y 320 °C (Tabla A-1), desde los datos de salida del proceso tradicional de catálisis básica de producción de biodiésel (Lee, 2010), para ser usada como materia prima en la producción de aditivos para combustibles, que se está realizando en la tesis doctoral “Evaluación de la reacción de glicerol con metanol sobre catalizadores sólidos ácidos” por el Ing. Ignacio Rodríguez (Universidad Nacional de Colombia).

Tabla A-0-1: Proceso de mezcla metanol/glicerol

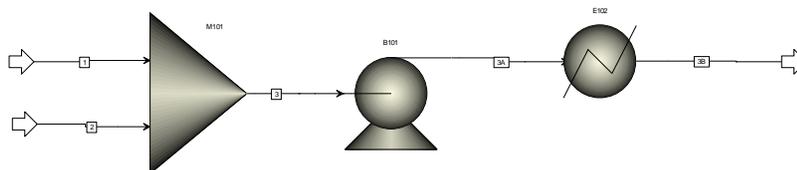


Tabla A-0-2: Resultados de mezcla metanol/glicerol

	1	2	3	3A	3B
P (PSI)	4,35	2,9	14,7	1500	1500
T(°C)	180	28	67,61	77,96	320
Fracción Másica					
Biodiésel	0	0	0	0	0
Glicerol	0,995	0	0,3204	0,3204	0,3204
Metanol	0,005	1	0,6796	0,6796	0,6796
Flujo másico Total(kg/h)	105	221,09	326,09	326,09	326,09
Fracción Molar					
Biodiésel	0	0	0	0	0
Glicerol	0,9858	0	0,1409	0,1409	0,1409
Metanol	0,0142	1	0,8591	0,8591	0,8591
Flujo Molar Total (kmol/h)	1,15	6,9	8,05	8,05	8,05

El consumo energético es de 3,5 kW en la bomba y 106,2 kW en el intercambiador para un total de 109,7 kW.

Anexo B: Primera propuesta con separadores flash

	1	1A	1B	2	3	3A	3B	4	5	5A	5B	6	7
P (psi)	3500	350	350	350	350	200	200	200	200	150	150	150	150
T(°C)	330	241,12	180	180	180	152,9	155	155	155	142,38	150	150	150
Fracción másica													
Biodiesel	0,404	0,404	0,404	0,0024	0,4986	0,499	0,4986	0,0009	0,613	0,613	0,613	0,0009	0,733
Glicerol	0,044	0,044	0,044	0,0022	0,0538	0,054	0,0538	0,002	0,0658	0,0658	0,0658	0,0039	0,078
Metanol	0,552	0,552	0,552	0,9954	0,4476	0,448	0,4476	0,9972	0,3212	0,3212	0,3212	0,9953	0,189
Flujo másico total(kg/h)	2475,3	2475,3	2475,3	471,8	2003,5	2004	2003,5	374,48	1629	1629	1629	267,83	1361
Flujo másico (kg/h)													
Biodiesel	1000	1000	1000	1,1355	998,89	998,9	998,89	0,3228	998,56	998,56	998,56	0,2363	998,3
Glicerol	108,91	108,91	108,91	1,0292	107,88	107,9	107,88	0,7392	107,14	107,14	107,14	1,0314	106,1
Metanol	1366,4	1366,4	1366,4	469,63	896,73	896,7	896,73	373,42	523,31	523,31	523,31	266,56	256,7
Fracción molar													
Biodiesel	0,07	0,07	0,07	0	0,1	0,1	0,1	0	0,16	0,16	0,16	0	0,27
Glicerol	0,03	0,03	0,03	0	0,04	0,04	0,04	0	0,06	0,06	0,06	0	0,09
Metanol	0,9	0,9	0,9	1	0,86	0,86	0,86	1	0,78	0,78	0,78	1	0,64
Flujo molar total (kmol/h)	47,2	47,2	47,2	14,67	32,53	32,53	32,53	11,66	20,86	20,86	20,86	8,33	12,53
	7A	7B	8	9	9A	9B	10	11	12	13	13A	13B	14
P (psi)	90	90	90	90	25	25	25	25	25	25	14,7	14,7	14,7
T(°C)	131,64	145	145	145	123,64	142	142	142	142	142	139,68	200	200
Fracción másica													
Biodiesel	0,7334	0,7334	0,0011	0,8258	0,8258	0,826	0,003	0,8911	0	0,9638	0,9638	0,9638	0,104
Glicerol	0,078	0,078	0,0085	0,0867	0,0867	0,087	0,0378	0,0906	0,9538	0,0201	0,0201	0,0201	0,102
Metanol	0,1886	0,1886	0,9905	0,0875	0,0875	0,088	0,9593	0,0183	0,0462	0,0161	0,0161	0,0161	0,795
Flujo másico total(kg/h)	1361,2	1361,2	152,42	1208,8	1208,8	1209	88,87	1119,9	84,55	1035,4	1035,4	1035,4	16,4
Flujo másico (kg/h)													
Biodiesel	998,33	998,33	0,1645	998,16	998,16	998,2	0,2662	997,89	0	997,89	997,89	997,89	1,698
Glicerol	106,11	106,11	1,2897	104,82	104,82	104,8	3,3548	101,47	80,646	20,822	20,822	20,822	1,668
Metanol	256,75	256,75	150,97	105,78	105,78	105,8	85,247	20,536	3,9049	16,631	16,631	16,631	13,04
Fracción molar													
Biodiesel	0,27	0,27	0	0,43	0,43	0,43	0	0,66	0	0,82	0,82	0,82	0,01
Glicerol	0,09	0,09	0	0,15	0,15	0,15	0,01	0,22	0,88	0,06	0,06	0,06	0,04
Metanol	0,64	0,64	1	0,42	0,42	0,42	0,99	0,13	0,12	0,13	0,13	0,13	0,94
Flujo molar total (kmol/h)	12,53	12,53	4,73	7,81	7,81	7,81	2,7	5,11	1	4,11	4,11	4,11	0,43
	15	15A	16	17	18	19	19A	20	21	21A	22	23	
P (psi)	14,7	14,7	14,7	14,7	14,7	14,7	14,7	14,7	14,7	14,7	14,7	14,7	
T(°C)	200	20	20	20	133,29	188,4	160	160	160	275	275	275	
Fracción másica													
Biodiesel	0,9777	0,9777	0	0,9954	0,0028	0	0	0	0	0	0	0	
Glicerol	0,0188	0,0188	0,9665	0,0016	0,0068	0,95	0,9495	0,049	0,984	0,984	0,922	0,9994	
Metanol	0,0035	0,0035	0,0335	0,003	0,9904	0,051	0,0505	0,951	0,016	0,016	0,078	0,0006	
Flujo másico total(kg/h)	1018,9	1018,9	18,17	1000,8	1376,5	127,2	127,19	4,69	122,5	122,5	24,47	98,03	
Flujo másico (kg/h)													
Biodiesel	996,2	996,2	0	996,2	3,8237	0	0	0	0	0	0	0	
Glicerol	19,155	19,155	17,556	1,5986	9,3418	120,8	120,76	0,2299	120,53	120,53	22,562	97,973	
Metanol	3,5928	3,5928	0,6089	2,9838	1363,3	6,423	6,4233	4,4595	1,9638	1,9638	1,9095	0,0543	
Fracción molar													
Biodiesel	0,91	0,91	0	0,97	0	0	0	0	0	0	0	0	
Glicerol	0,06	0,06	0,91	0,01	0	0,87	0,87	0,02	0,96	0,96	0,8	1	
Metanol	0,03	0,03	0,09	0,03	1	0,13	0,13	0,98	0,04	0,04	0,2	0	
Flujo molar total (kmol/h)	3,68	3,68	0,21	3,47	42,66	1,51	1,51	0,14	1,37	1,37	0,3	1,07	

Anexo C: Segunda propuesta con separadores flash

	1	1A	1B	2	3	4	5	5A	5B	6	7	7A	8
P (PSI)	3500	25	25	25	25	25	25	14,7	14,7	14,7	14,7	14,7	14,7
T(°C)	330	1600,06	142	142	142	142	142	139,9	200	200	200	20	20
Fracción Másica													
Biodiesel	0,404	0,404	0,404	0,0036	0,8994	0	0,9645	0,9645	0,9645	0,1035	0,9776	0,9776	0
Glicerol	0,044	0,044	0,044	0,0122	0,0833	0,9558	0,0201	0,0201	0,0201	0,1019	0,0189	0,0189	0,9665
Metanol	0,552	0,552	0,552	0,9842	0,0173	0,0442	0,0154	0,0154	0,0154	0,7946	0,0035	0,0035	0,0335
Flujo másico (kg/h)													
Biodiesel	1000,02	1000,02	1000,02	4,95	995,09	0	995,09	995,09	995,09	1,6	993,49	993,49	0
Glicerol	108,91	108,91	108,91	16,74	92,18	71,44	20,73	20,73	20,73	1,58	19,16	19,16	17,56
Metanol	1366,37	1366,37	1366,37	1347,19	19,17	3,31	15,87	15,87	15,87	12,28	3,58	3,58	0,61
Flujo másico Total(kg/h)	2475,3	2475,3	2475,3	1368,88	1106,44	74,75	1031,69	1031,69	1031,69	15,46	1016,23	1016,23	18,17
Fracción Molar													
Biodiesel	0,0715	0,0715	0,0715	0,0004	0,6773	0	0,8233	0,8233	0,8233	0,0133	0,9129	0,9129	0
Glicerol	0,0251	0,0251	0,0251	0,0043	0,202	0,8826	0,0552	0,0552	0,0552	0,0421	0,0567	0,0567	0,9094
Metanol	0,9035	0,9035	0,9035	0,9953	0,1208	0,1174	0,1215	0,1215	0,1215	0,9446	0,0305	0,0305	0,0906
Flujo Molar Total (kmol/h)	47,2	47,2	47,2	42,24	4,96	0,88	4,08	4,08	4,08	0,41	3,67	3,67	0,21
	9	10	10A	11	11A	12	13	14	15	16	17	18	19
P (PSI)	14,7	14,7	14,7	14,7	14,7	14,7	14,7	14,7	14,7	14,7	14,7	14,7	14,7
T(°C)	20	253,76	150	141,28	100	140	140	100	100	134,74	275	275	275
Fracción Másica													
Biodiesel	0,9954	0	0	0,0047	0,0047	0	0	0,0048	0	0	0	0	0
Glicerol	0,0016	0,9419	0,9419	0,0133	0,0133	0,0193	0,9739	0,0018	0,9071	0,9673	0,9673	0,922	0,9994
Metanol	0,003	0,0581	0,0581	0,982	0,982	0,9807	0,0261	0,9934	0,0929	0,0327	0,0327	0,078	0,0006
Flujo másico (kg/h)													
Biodiesel	993,49	0	0	6,55	6,55	0	0	6,55	0	0	0	0	0
Glicerol	1,59	157,47	157,47	18,42	18,42	0,11	157,37	2,48	15,94	173,31	173,31	68,47	104,84
Metanol	2,97	9,71	9,71	1364,96	1364,96	5,49	4,22	1363,33	1,63	5,85	5,85	5,79	0,06
Flujo másico Total(kg/h)	998,06	167,18	167,18	1389,93	1389,93	5,6	161,59	1372,36	17,58	179,16	179,16	74,26	104,9
Fracción Molar													
Biodiesel	0,9682	0	0	0,0005	0,0005	0	0	0,0005	0	0	0	0	0
Glicerol	0,005	0,8495	0,8495	0,0047	0,0047	0,0068	0,9285	0,0006	0,7725	0,9115	0,9115	0,8043	0,9984
Metanol	0,0268	0,1505	0,1505	0,9948	0,9948	0,9932	0,0715	0,9988	0,2275	0,0885	0,0885	0,1957	0,0016
Flujo Molar Total (kmol/h)	3,46	2,01	2,01	42,82	42,82	0,17	1,84	42,6	0,22	2,06	2,06	0,92	1,14

Anexo D: Tercera propuesta con separadores flash

	1	1A	1B	2	3	4	5	5A	5B	6	7
P (PSI)	3500	25	25	25	25	25	25	14,7	14,7	14,7	14,7
T(°C)	330	244,63	142	142	142	142	142	140,27	142	142	142
Fracción Másica											
Biodiesel	0,404	0,404	0,404	0,0032	0,9209	0,0011	0,9886	0,9886	0,9886	0,0051	0,9941
Glicerol	0,044	0,044	0,044	0,03	0,062	0,8951	0,0007	0,0007	0,0007	0,0088	0,0006
Metanol	0,552	0,552	0,552	0,9668	0,0171	0,1039	0,0107	0,0107	0,0107	0,9861	0,0052
Flujo másico (kg/h)											
Biodiesel	1000,02	1000,02	1000,02	4,46	995,56	0,08	995,48	995,48	995,48	0,03	995,45
Glicerol	108,91	108,91	108,91	41,89	67,02	66,33	0,69	0,69	0,69	0,05	0,64
Metanol	1366,37	1366,37	1366,37	1347,89	18,48	7,7	10,78	10,78	10,78	5,54	5,24
Flujo másico Total(kg/h)	2475,3	2475,3	2475,3	1394,24	1081,06	74,1	1006,96	1006,96	1006,96	5,62	1001,34
Fracción Molar											
Biodiesel	0,0715	0,0715	0,0715	0,0004	0,7202	0,0003	0,9071	0,9071	0,9071	0,0006	0,9517
Glicerol	0,0251	0,0251	0,0251	0,0107	0,1561	0,7497	0,002	0,002	0,002	0,0031	0,002
Metanol	0,9035	0,9035	0,9035	0,989	0,1237	0,25	0,0909	0,0909	0,0909	0,9963	0,0464
Flujo Molar Total (kmol/h)	47,2	47,2	47,2	42,54	4,66	0,96	3,7	3,7	3,7	0,17	3,53
	8	9	9A	10	11	12	13	13A	14	15	
P (PSI)	14,7	14,7	14,7	14,7	14,7	14,7	14,7	14,7	14,7	14,7	
T(°C)	112,55	200	275	275	275	200	154,05	110	100	100	
Fracción Másica											
Biodiesel	0,0085	0,0006	0,0006	0,0055	0	0,0526	0,004	0,004	0,0164	0,0033	
Glicerol	0,8555	0,9828	0,9828	0,8704	0,9972	0,1385	0,0397	0,0397	0,8132	0,0004	
Metanol	0,136	0,0165	0,0165	0,1241	0,0028	0,8089	0,9564	0,9564	0,1704	0,9962	
Flujo másico (kg/h)											
Biodiesel	1,22	0,08	0,08	0,08	0	1,14	5,7	5,7	1,14	4,57	
Glicerol	122,63	119,64	119,64	11,98	107,66	2,99	56,91	56,91	56,3	0,61	
Metanol	19,49	2,01	2,01	1,71	0,31	17,48	1372,61	1372,61	11,79	1360,8	
Flujo másico Total(kg/h)	143,34	121,73	121,73	13,76	107,97	21,61	1435,23	1435,23	69,23	1366	
Fracción Molar											
Biodiesel	0,0021	0,0002	0,0002	0,0014	0	0,0066	0,0004	0,0004	0,0039	0,0004	
Glicerol	0,685	0,9537	0,9537	0,7084	0,9919	0,0559	0,0142	0,0142	0,6218	0,0002	
Metanol	0,3129	0,0461	0,0461	0,2902	0,0081	0,9376	0,9853	0,9853	0,3744	0,9995	
Flujo Molar Total (kmol/h)	1,94	1,36	1,36	0,18	1,18	0,58	43,47	43,47	0,98	42,49	

Anexo E: Cuarta propuesta con separadores flash

	1	2	3	3A	4	5	6	7	8	9	9A	10	11	12
P (PSI)	3500	14,7	14,7	14,7	14,7	14,7	14,7	14,7	14,7	14,7	14,7	14,7	1500	1500
T(°C)	330	236,72	184,16	142	142	142	142	142	163,4	69,13	230	69,13	472,19	320
Fracción Másica														
Biodiesel	0,404	0,404	0,404	0,404	0,0048	0,9879	0,0008	0,9941	0,0048	0,0208	0,0208	0	0,0208	0,0208
Glicerol	0,044	0,044	0,044	0,044	0,0695	0,0067	0,9471	0,0007	0,0733	0,3183	0,3183	0	0,3183	0,3183
Metanol	0,552	0,552	0,552	0,552	0,9256	0,0055	0,0521	0,0052	0,9219	0,6608	0,6608	1	0,6608	0,6608
Flujo másico (kg/h)														
Biodiesel	1000,02	1000,02	1000,02	1000,02	7,09	992,93	0,01	992,92	7,1	7,09	7,09	0,01	7,09	7,09
Glicerol	108,91	108,91	108,91	108,91	102,22	6,7	6,03	0,66	108,25	108,24	108,24	0,01	108,24	108,24
Metanol	1366,37	1366,37	1366,37	1366,37	1360,85	5,51	0,33	5,18	1361,18	224,7	224,7	1136,48	224,7	224,7
Flujo másico Total(kg/h)	2475,3	2475,3	2475,3	2475,3	1470,16	1005,1	6,37	998,77	1476,53	340,03	340,03	1136,5	340,03	340,03
Fracción Molar														
Biodiesel	0,0715	0,0715	0,0715	0,0715	0,0005	0,9319	0,0002	0,952	0,0005	0,0029	0,0029	0	0,0029	0,0029
Glicerol	0,0251	0,0251	0,0251	0,0251	0,0255	0,0202	0,8633	0,002	0,0269	0,1431	0,1431	0	0,1431	0,1431
Metanol	0,9035	0,9035	0,9035	0,9035	0,974	0,0479	0,1365	0,046	0,9725	0,854	0,854	1	0,854	0,854
Flujo Molar Total (kmol/h)	47,2	47,2	47,2	47,2	43,6	3,59	0,08	3,52	43,68	8,21	8,21	35,47	8,21	8,21

Anexo F: Primera propuesta con columnas de destilación

	1	1A	1B	2	3	4	4A	5	5A	6	7	8
P (PSI)	3500	14,7	14,7	14,7	14,7	14,7	14,7	14,7	14,7	14,7	14,7	14,7
T(°C)	330	236,72	170	37,06	178,56	194,11	153,7	154	275	154	275	275
Fracción Másica												
Biodiesel	0,404	0,404	0,404	0,0007	0,8974	0,8485	0,8485	0,0009	0,0009	0,9942	0,0024	0
Glicerol	0,044	0,044	0,044	0	0,0978	0,1401	0,1401	0,9508	0,9508	0,0008	0,8729	0,9972
Metanol	0,552	0,552	0,552	0,9993	0,0048	0,0114	0,0114	0,0483	0,0483	0,0051	0,1248	0,0028
Flujo másico (kg/h)												
Biodiesel	1000,02	1000,02	1000,02	0,94	999,08	999,23	999,23	0,15	0,15	999,08	0,15	0
Glicerol	108,91	108,91	108,91	0,06	108,86	165,05	165,05	164,27	164,27	0,78	56,19	108,08
Metanol	1366,37	1366,37	1366,37	1360,98	5,39	13,42	13,42	8,34	8,34	5,08	8,03	0,31
Flujo másico Total(kg/h)	2475,3	2475,3	2475,3	1361,97	1113,33	1177,7	1177,7	172,76	172,76	1004,9	64,38	108,38
Fracción Molar												
Biodiesel	0,0715	0,0715	0,0715	0,0001	0,7139	0,6038	0,6038	0,0003	0,0003	0,9528	0,0006	0
Glicerol	0,0251	0,0251	0,0251	0	0,2504	0,3211	0,3211	0,8724	0,8724	0,0024	0,7084	0,9919
Metanol	0,9035	0,9035	0,9035	0,9999	0,0356	0,075	0,075	0,1273	0,1273	0,0448	0,291	0,0081
Flujo Molar Total (kmol/h)	47,2	47,2	47,2	42,48	4,72	5,58	5,58	2,04	2,04	3,54	0,86	1,18

Anexo G: Segunda propuesta con columnas de destilación

	1	1A	1B	2	3	4	5	6	7
P (PSI)	3500	14,7	14,7	14,7	14,7	14,7	14,7	14,7	14,7
T(°C)	330	236,72	142	142	142	142	142	164,23	102,97
Fracción Másica									
Biodiesel	0,404	0,404	0,404	0,0048	0,9879	0,0008	0,9941	0,0048	0,0006
Glicerol	0,044	0,044	0,044	0,0695	0,0067	0,9471	0,0007	0,0754	0,0023
Metanol	0,552	0,552	0,552	0,9256	0,0055	0,0521	0,0052	0,9197	0,9971
Flujo másico (kg/h)									
Biodiesel	1000,02	1000,02	1000,02	7,09	992,93	0,01	992,92	7,17	0,81
Glicerol	108,91	108,91	108,91	102,22	6,7	6,03	0,66	111,67	3,12
Metanol	1366,37	1366,37	1366,37	1360,85	5,51	0,33	5,18	1361,67	1360,89
Flujo másico Total(kg/h)	2475,3	2475,3	2475,3	1470,16	1005,14	6,37	998,77	1480,51	1364,82
Fracción Molar									
Biodiesel	0,0715	0,0715	0,0715	0,0005	0,9319	0,0002	0,952	0,0006	0,0001
Glicerol	0,0251	0,0251	0,0251	0,0255	0,0202	0,8633	0,002	0,0277	0,0008
Metanol	0,9035	0,9035	0,9035	0,974	0,0479	0,1365	0,046	0,9717	0,9991
Flujo Molar Total (kmol/h)	47,2	47,2	47,2	43,6	3,59	0,08	3,52	43,73	42,51
	8	8A	9	9A	10	11	12	13	
P (PSI)	14,7	14,7	14,7	14,7	14,7	14,7	14,7	14,7	
T(°C)	206,54	142	142	275	142	142	275	275	
Fracción Másica									
Biodiesel	0,0549	0,0549	0,0006	0,0006	0,9987	0,9942	0,0165	0	
Glicerol	0,9383	0,9383	0,9922	0,9922	0,0006	0,0007	0,8619	0,9972	
Metanol	0,0068	0,0068	0,0071	0,0071	0,0007	0,0052	0,1216	0,0028	
Flujo másico (kg/h)									
Biodiesel	6,36	6,36	0,07	0,07	6,29	999,21	0,07	0	
Glicerol	108,55	108,55	108,54	108,54	0	0,67	3,42	105,12	
Metanol	0,78	0,78	0,78	0,78	0	5,19	0,48	0,3	
Flujo másico Total(kg/h)	115,69	115,69	109,39	109,39	6,29	1005,1	3,97	105,42	
Fracción Molar									
Biodiesel	0,0175	0,0175	0,0002	0,0002	0,9916	0,9522	0,0042	0	
Glicerol	0,9625	0,9625	0,9796	0,9796	0,0021	0,002	0,7085	0,992	
Metanol	0,0199	0,0199	0,0202	0,0202	0,0063	0,0457	0,2873	0,008	
Flujo Molar Total (kmol/h)	1,22	1,22	1,2	1,2	0,02	3,54	0,05	1,15	

Anexo H: Tercera propuesta con columnas de destilación

	1	1A	1B	2	3	3A	4	5	6	7
P (PSI)	3500	14,7	14,7	14,7	14,7	14,7	14,7	14,7	14,7	14,7
T(°C)	330	236,72	142	83,19	221,29	180	180	180	180	180
Fracción Másica										
Biodiesel	0,404	0,404	0,404	0,0001	0,8892	0,8892	0,9987	0,0009	0,0009	0,0009
Glicerol	0,044	0,044	0,044	0,0006	0,1104	0,1104	0,001	0,9968	0,9968	0,9968
Metanol	0,552	0,552	0,552	0,9993	0,0005	0,0005	0,0003	0,0023	0,0023	0,0023
Flujo másico (kg/h)										
Biodiesel	1000,02	1000,02	1000,02	0,09	999,95	999,95	999,84	0,11	0,01	0,1
Glicerol	108,91	108,91	108,91	0,81	124,1	124,1	1,04	123,06	16	107,07
Metanol	1366,37	1366,37	1366,37	1365,85	0,55	0,55	0,26	0,29	0,04	0,25
Flujo másico Total(kg/h)	2475,3	2475,3	2475,3	1366,75	1124,6	1124,6	1001,14	123,46	16,05	107,41
Fracción Molar										
Biodiesel	0,0715	0,0715	0,0715	0	0,7119	0,7119	0,9943	0,0003	0,0003	0,0003
Glicerol	0,0251	0,0251	0,0251	0,0002	0,2844	0,2844	0,0033	0,993	0,993	0,993
Metanol	0,9035	0,9035	0,9035	0,9998	0,0036	0,0036	0,0024	0,0067	0,0067	0,0067
Flujo Molar Total (kmol/h)	47,2	47,2	47,2	42,64	4,74	4,74	3,39	1,35	0,17	1,17

Anexo I: Primera propuesta con integración energética

	1	1A	1B	2	2A	2B	3A	3	4	4A	4B	5
P (psi)	14,7	3500	3500	14,7	3500	3500	3500	3500	3500	25	25	25
T(°C)	20	87,57	330	20	45,83	330	330	309,79	330	245,62	142	142
Fracción másica												
Metanol	0	0	0	1	1	1	0,5918	0,5918	0,5475	0,5475	0,5475	0,9676
Biodiesel	0	0	0	0	0	0	0	0	0,41	0,41	0,41	0,0032
Glicerol	0	0	0	0	0	0	0	0	0,0425	0,0425	0,0425	0,0291
Aceite de palma	1	1	1	0	0	0	0,4082	0,4082	0	0	0	0
Flujo másico total(kg/h)	1000	1000	1000	1450	1450	1450	2450	2450	2450	2450	2450	1367,31
Flujo másico (kg/h)												
Metanol	0	0	0	1450	1450	1450	1450	1450	1341,44	1341,44	1341,44	1323,06
Biodiesel	0	0	0	0	0	0	0	0	1004,55	1004,55	1004,55	4,41
Glicerol	0	0	0	0	0	0	0	0	104,01	104,01	104,01	39,85
Aceite de palma	1000	1000	1000	0	0	0	1000	1000	0	0	0	0
Fracción molar												
Metanol	0	0	0	1	1	1	0,98	0,98	0,9	0,9	0,9	0,99
Biodiesel	0	0	0	0	0	0	0	0	0,07	0,07	0,07	0
Glicerol	0	0	0	0	0	0	0	0	0,02	0,02	0,02	0,01
Aceite de palma	1	1	1	0	0	0	0,02	0,02	0	0	0	0
Flujo molar total (kmol/h)	1,13	1,13	1,13	45,25	45,25	45,25	46,38	46,38	46,38	46,38	46,38	41,74
	6	7	8	8A	8B	9	10	11	12	12A	13	14
P (psi)	25	25	25	14,7	14,7	14,7	14,7	14,7	14,7	14,7	14,7	14,7
T(°C)	142	142	142	140,2	200	200	200	112,43	200	275	200	275
Fracción másica												
Metanol	0,02	0,105	0,01	0,011	0,011	0,868	0,0021	0,1365	0,0165	0,0165	0,7985	0,0028
Biodiesel	0,92	0,001	0,99	0,989	0,989	0,096	0,9976	0,0106	0,0008	0,0008	0,0645	0
Glicerol	0,06	0,894	0	7E-04	7E-04	0,036	0,0003	0,853	0,9827	0,9827	0,137	0,9972
Aceite de palma	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Flujo másico total(kg/h)	1083	70,98	1012	1012	1012	10,19	1001,5	137,69	116,56	116,56	21,12	103,38
Flujo másico (kg/h)												
Metanol	18,4	7,44	10,9	10,94	10,94	8,85	2,09	18,79	1,92	1,92	16,87	0,29
Biodiesel	1000	0,08	1000	1000	1000	0,97	999,1	1,45	0,09	0,09	1,36	0
Glicerol	64,2	63,46	0,7	0,7	0,7	0,37	0,32	117,44	114,55	114,55	2,89	103,09
Aceite de palma	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Fracción molar												
Metanol	0,12	0,25	0,09	0,09	0,09	0,97	0,02	0,31	0,05	0,05	0,94	0,01
Biodiesel	0,73	0	0,91	0,91	0,91	0,01	0,98	0	0	0	0,01	0
Glicerol	0,15	0,75	0	0	0	0,01	0	0,68	0,95	0,95	0,06	0,99
Aceite de palma	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Flujo molar total (kmol/h)	4,64	0,92	3,72	3,72	3,72	0,28	3,44	1,87	1,3	1,3	0,56	1,13
	15	16	16A	17	18	19	20	21	21A	21B	21C	
P (psi)	14,7	14,7	14,7	14,7	14,7	14,7	14,7	14,7	14,7	1500	1500	
T(°C)	275	154	100	100	100	100	100	169,2	68,75	79,14	320	
Fracción másica												
Metanol	0,12	0,957	0,96	0,17	0,996	0,996	0,9955	0,683	0,683	0,683	0,683	
Biodiesel	0,01	0,005	0	0,021	0,004	0,004	0,0041	0,0028	0,0028	0,0028	0,0028	
Glicerol	0,87	0,039	0,04	0,809	4E-04	4E-04	0,0004	0,3142	0,3142	0,3142	0,3142	
Aceite de palma	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
Flujo másico total(kg/h)	13,2	1412	1412	66,7	1345	225	1120,1	328,38	328,38	328,38	328,38	
Flujo másico (kg/h)												
Metanol	1,63	1350	1350	11,35	1339	224	1115,1	224,28	224,28	224,28	224,28	
Biodiesel	0,09	6,83	6,83	1,38	5,45	0,91	4,54	0,91	0,91	0,91	0,91	
Glicerol	11,5	54,57	54,6	53,98	0,6	0,1	0,5	103,19	103,19	103,19	103,19	
Aceite de palma	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
Fracción molar												
Metanol	0,29	0,99	0,99	0,37	1	1	1	0,86	0,86	0,86	0,86	
Biodiesel	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
Glicerol	0,71	0,01	0,01	0,62	0	0	0	0,14	0,14	0,14	0,14	
Aceite de palma	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
Flujo molar total (kmol/h)	0,18	42,76	42,8	0,94	41,82	6,99	34,82	8,12	8,12	8,12	8,12	

Anexo J: Segunda propuesta con integración energética

	1	1A	1B	2	2A	2B	3	3A	4	4A	4B
P (psi)	14,7	3500	3500	14,7	3500	3500	3500	3500	3500	14,7	14,7
T(°C)	20	87,57	330	20	45,83	330	309,79	330	330	237,6	142
Fracción másica											
Metanol	0	0	0	1	1	1	0,5918	0,5918	0,5475	0,5475	0,5475
Biodiesel	0	0	0	0	0	0	0	0	0,41	0,41	0,41
Glicerol	0	0	0	0	0	0	0	0	0,0425	0,0425	0,0425
Aceite de palma	1	1	1	0	0	0	0,4082	0,4082	0	0	0
Flujo másico total(kg/h)	1000	1000	1000	1450	1450	1450	2450	2450	2450	2450	2450
Flujo másico (kg/h)											
Metanol	0	0	0	1450	1450	1450	1450	1450	1341,44	1341,44	1341,44
Biodiesel	0	0	0	0	0	0	0	0	1004,55	1004,55	1004,55
Glicerol	0	0	0	0	0	0	0	0	104,01	104,01	104,01
Aceite de palma	1000	1000	1000	0	0	0	1000	1000	0	0	0
Fracción molar											
Metanol	0	0	0	1	1	1	0,98	0,98	0,9	0,9	0,9
Biodiesel	0	0	0	0	0	0	0	0	0,07	0,07	0,07
Glicerol	0	0	0	0	0	0	0	0	0,02	0,02	0,02
Aceite de palma	1	1	1	0	0	0	0,02	0,02	0	0	0
Flujo molar total (kmol/h)	1,13	1,13	1,13	45,25	45,25	45,25	46,38	46,38	46,38	46,38	46,38
	5	6	7	8	9	10	11	11A	11B	11C	
P (psi)	14,7	14,7	14,7	14,7	14,7	14,7	14,7	14,7	1500	1500	
T(°C)	142	142	142	142	162,87	68,98	68,98	223,73	466,9	320	
Fracción másica											
Metanol	0,9275	0,0055	0,0052	0,0521	0,9237	1	0,6675	0,6675	0,6675	0,6675	
Biodiesel	0,0048	0,9881	0,9941	0,0008	0,0048	0	0,021	0,021	0,021	0,021	
Glicerol	0,0677	0,0064	0,0007	0,9471	0,0714	0	0,3115	0,3115	0,3115	0,3115	
Aceite de palma	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
Flujo másico total(kg/h)	1440,4	1009,6	1003,46	6,14	1446,54	1114,84	331,7	331,7	331,7	331,7	
Flujo másico (kg/h)											
Metanol	1335,91	5,53	5,21	0,32	1336,23	1114,82	221,41	221,41	221,41	221,41	
Biodiesel	6,96	997,59	997,59	0	6,97	0,01	6,96	6,96	6,96	6,96	
Glicerol	97,53	6,48	0,67	5,82	103,34	0,01	103,34	103,34	103,34	103,34	
Aceite de palma	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
Fracción molar											
Metanol	0,97	0,05	0,05	0,14	0,97	1	0,86	0,86	0,86	0,86	
Biodiesel	0	0,93	0,95	0	0	0	0	0	0	0	
Glicerol	0,02	0,02	0	0,86	0,03	0	0,14	0,14	0,14	0,14	
Aceite de palma	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
Flujo molar total (kmol/h)	42,77	3,61	3,53	0,07	42,85	34,79	8,06	8,06	8,06	8,06	

Anexo K: Tercera propuesta con integración energética

	1	1A	1B	2	2A	2B	3	3A	4	4A	4B	5
P (psi)	14,7	3500	3500	14,7	3500	3500	3500	3500	3500	14,7	14,7	14,7
T(°C)	20	87,57	330	20	45,83	330	309,79	330	330	237,6	142	79,2
Fracción másica												
Metanol	0	0	0	1	1	1	0,5918	0,5918	0,5475	0,5475	0,5475	0,9996
Biodiesel	0	0	0	0	0	0	0	0	0,41	0,41	0,41	0
Glicerol	0	0	0	0	0	0	0	0	0,0425	0,0425	0,0425	0,0004
Aceite de palma	1	1	1	0	0	0	0,4082	0,4082	0	0	0	0
Flujo másico total(kg/h)	1000	1000	1000	1450	1450	1450	2450	2450	2450	2450	2450	1341,54
Flujo másico (kg/h)												
Metanol	0	0	0	1450	1450	1450	1450	1450	1341,44	1341,44	1341,44	1340,97
Biodiesel	0	0	0	0	0	0	0	0	1004,55	1004,55	1004,55	0,06
Glicerol	0	0	0	0	0	0	0	0	104,01	104,01	104,01	0,51
Aceite de palma	1000	1000	1000	0	0	0	1000	1000	0	0	0	0
Fracción molar												
Metanol	0	0	0	1	1	1	0,98	0,98	0,9	0,9	0,9	1
Biodiesel	0	0	0	0	0	0	0	0	0,07	0,07	0,07	0
Glicerol	0	0	0	0	0	0	0	0	0,02	0,02	0,02	0
Aceite de palma	1	1	1	0	0	0	0,02	0,02	0	0	0	0
Flujo molar total (kmol/h)	1,13	1,13	1,13	45,25	45,25	45,25	46,38	46,38	46,38	46,38	46,38	41,86
	6	6A	7	8	9	10	11	12	13	13A	13B	13C
P (psi)	14,7	14,7	14,7	14,7	14,7	14,7	14,7	14,7	14,7	14,7	1500	1500
T(°C)	220,13	180	180	180	180	180	79,2	79,2	131,94	68,68	79,07	320
Fracción másica												
Metanol	0,0004	0,0004	0,0002	0,0021	0,0021	0,0021	0,9996	0,9996	0,6868	0,6868	0,6868	0,6868
Biodiesel	0,897	0,897	0,9987	0,0009	0,0009	0,0009	0	0	0,0003	0,0003	0,0003	0,0003
Glicerol	0,1026	0,1026	0,001	0,997	0,997	0,997	0,0004	0,0004	0,3129	0,3129	0,3129	0,3129
Aceite de palma	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Flujo másico total(kg/h)	1119,88	1119,88	1005,69	114,19	11,42	102,77	225	1116,54	327,77	327,77	327,77	327,77
Flujo másico (kg/h)												
Metanol	0,49	0,49	0,24	0,24	0,02	0,22	224,91	1116,07	225,13	225,13	225,13	225,13
Biodiesel	1004,51	1004,51	1004,41	0,1	0,01	0,09	0,01	0,05	0,1	0,1	0,1	0,1
Glicerol	114,89	114,89	1,04	113,85	11,38	102,46	0,08	0,42	102,55	102,55	102,55	102,55
Aceite de palma	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Fracción molar												
Metanol	0	0	0	0,01	0,01	0,01	1	1	0,86	0,86	0,86	0,86
Biodiesel	0,73	0,73	0,99	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Glicerol	0,27	0,27	0	0,99	0,99	0,99	0	0	0,14	0,14	0,14	0,14
Aceite de palma	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Flujo molar total (kmol/h)	4,65	4,65	3,41	1,24	0,12	1,12	7,02	34,84	8,14	8,14	8,14	8,14

Bibliografía

Barnwal, B. and Sharma, M., *Prospects of Biodiesel production from vegetable oils in India*. *Renew Sust Energy*, 2005. **9**(4): p. 363–378.

Cadavid, J.G., *Tesis Doctoral: Producción de biodiésel por extracción reactiva*. Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de Colombia, 2011.

Carlson, E. C., *Don't Gamble with Physical Properties For Simulations*. *Chemical Engineering Progress*, 1996. p. 35-46

Batista, E., Monnerat, S., Stragevitch, L., Pina, C., Gonçalves, C. and Meirelles, A., *Prediction of Liquid-Liquid Equilibrium for Systems of Vegetable Oils, Fatty Acids, and Ethanol*. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 1999. **44**: p. 1365-1369

Fedebiocombustibles, *Biocombustibles Hoy*. Boletín No. 98. www.fedebiocombustibles.com, 2013.

Federación Nacional de Biocombustibles de Colombia, *Cifras Informativas del Sector Biocombustibles*. 2013. <http://www.fedebiocombustibles.com/v3/nota-web-id-488.htm> [Consulta: 11 de diciembre de 2013]

Figuroa, J., Herrera, M. and Cardona, C., *Látex de Carica papaya un potencial biocatalizador para la obtención de biodiésel*. XIII Congreso Colombiano de Ingeniería Química, Manizales, Colombia, 2005.

Fukuda, H., Kondo, A. and Noda, H., *Biodiesel fuel production by transesterification of oils*. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 2001. **92**(5): p. 405-416.

Haddad, H. and Manley, D., *Improve crude oil fractionation by distributed distillation*. www.hydrocarbonprocessing.com, 2008.

Hidetoshi, K., *Application of UNIFAC models for prediction of vapor–liquid and liquid–liquid equilibria relevant to separation and purification processes of crude biodiesel fuel*. *Fuel*, 2009. **88**: p. 1472–1477.

ICONTEC, NTC 5444: *Biodiésel para uso en motores diesel. Especificaciones*. Norma técnica colombiana, 2006.

Lam, M., Lee, K. and Mohamed A., *Homogeneous, heterogeneous and enzymatic catalysis for transesterification of high free fatty acid oil (waste cooking oil) to biodiésel: A review*, School of Chemical Engineering. University Sains Malaysia, Engineering Campus, Malaysia, 2010.

Lee, S., *Thesis master of applied science: Process simulation, economic analysis and synthesis of biodiésel from waste vegetable oil using supercritical methanol*. Faculty of chemical and biological engineering, University of British Columbia, 2010.

Lotero, E., Liu, Y., Lopez, E., Suwannakarn, K., Bruce, A. and Goodwin, G., *Synthesis of biodiésel via acid catalysis*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2005. **44**: p. 5353-5363.

Marchetti, J., Miguel, U. and Errazu, A., *Possible methods for biodiésel production*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2007. **11**(6): p. 1300-1311.

Montoya, M., *Tesis de maestría: Evaluación integral de la eficiencia económica y ambiental de procesos para la obtención de biodiésel*. Facultad de ingeniería y arquitectura, Universidad nacional de Colombia sede Manizales, 2008.

Narváez, P., *Tesis Doctoral: Producción de ésteres metílicos de ácidos grasos en un reactor de película líquida descendente*. Departamento de Ingeniería Química. Bogotá, Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de Colombia, 2006.

Pagliari, M. and Rossi, M., *The future of Glycerol: New usages for a versatile raw Material*, RSC Publishing Cambridge, 2008. p. 128.

Pisarenko, Y., Serafimov, L., Cardona, C., Efremov, D. and Schuwalov, A., *Reactive distillation design: analysis of the process statics*. Reviews in Chemical Engineering, 2001. **17**(4): p. 253 – 327.

Posada, J. and Cardona, C., *Análisis de la refinación de glicerina obtenida como co-producto en la producción de biodiésel Colombia*. Revista De La Facultad De Ciencias Universidad Javeriana, (2010).**14**: p. 1

Posada, J., Rincón, L. and Cardona, C., *Design and Analysis of Biorefineries Based on Raw Glycerol: Addressing the Glycerol Problem*. Bioresource Technology, 2012. **111**(0): p. 282-293.

Rivera, M., Cardona, A., *Design of reactive extraction and extractive reaction (RE) processes by shortcut methods*. 16th International Congress of Chemical and Process Engineering, Praga, 2004.

Rodríguez, L., *Tesis de maestría: Estudio de un proceso continuo para la metanólisis del aceite de palma en condiciones supercríticas*. Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de Colombia, 2009.

Rodríguez, L., *Propuesta de tesis de doctorado: Evaluación de la reacción de glicerol con metanol sobre catalizadores sólidos ácidos*. Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de Colombia, 2013.

Santana, A., Maçaira, J. and Larrayoz, M., *Continuous production of biodiesel using supercritical fluids: A comparative study between methanol and ethanol*. Fuel Processing Technology, 2012. **102**: p. 110-115.

Shimoyama, Y., Iwai, B., Jin, T., Hirayama, Y. and Arai, *Measurement and correlation of vapor-liquid equilibria for methanol + methyl laurate and methanol + methyl myristate systems near critical temperature of methanol*. Fluid Phase Equilibria, 2007. **254**: p. 217.

Singh, A., Thompson, J. and He, B., *A continuous-flow reactive distillation reactor for biodiesel preparation from seed oils*. ASAE/CSAE Annual International Meeting, Ottawa, Ontario, Canada, 2004.

Vera, C., D'Ippolito, A., Piedk, L. y Parera, J., *Optimización de un proceso de producción de biodiésel basado en transesterificación supercrítica no catalítica*. Energy Fuels, 2007.

Zeng, D., Li, Y. and Fang, T., *Production of biodiesel in supercritical methanol and related correlation on phase equilibrium*, Advanced Materials Research, 2012, **560**: p. 555-562.