

UNIVERSIDAD NACIONAL DEL LITORAL



INTEGRACIÓN SUSTENTABLE DE LA PRODUCCIÓN DE BIODIESEL A LA CADENA AGRO- ALIMENTICIA

Carlos Daniel Fischer

FICH

FACULTAD DE INGENIERIA
Y CIENCIAS HIDRICAS

INTEC

INSTITUTO DE DESARROLLO TECNOLÓGICO
PARA LA INDUSTRIA QUÍMICA

Tesis de Doctorado 2011

Doctorado en Ingeniería
Mención mecánica computacional

Título de la obra:

**INTEGRACIÓN SUSTENTABLE
DE LA
PRODUCCIÓN DE BIODIESEL
A LA CADENA AGRO—ALIMENTICIA**

Autor: Carlos Daniel Fischer

Lugar: Santa Fe, Argentina

Palabras Claves:

Procesos, Síntesis, Diseño, Integración, Optimización,
Jerarquía, Decisión, Conceptual,
Masa, Intercambiador, Red
Energía, Biodiesel, Agroindustria,
Hidrógeno, HDA, Amoníaco.



UNIVERSIDAD NACIONAL DEL LITORAL
Facultad de Ingeniería y Ciencias Hídricas
Instituto de Desarrollo Tecnológico para la Industria Química

**INTEGRACIÓN SUSTENTABLE
DE LA
PRODUCCIÓN DE BIODIESEL
A LA CADENA AGRO-ALIMENTICIA**

Carlos Daniel Fischer

Tesis remitida al Comité Académico del Doctorado
como parte de los requisitos para la obtención
del grado de
DOCTOR EN INGENIERIA
Mención Mecánica Computacional
de la
UNIVERSIDAD NACIONAL DEL LITORAL

2011

Comisión de Posgrado, Facultad de Ingeniería y Ciencias Hídricas, Ciudad Universitaria, Paraje "El
Pozo",
S3000, Santa Fe, Argentina

Resumen

En esta tesis se propone un procedimiento jerárquico de decisión para la síntesis de procesos integrados materialmente a un parque agroindustrial existente. En él se establece una jerarquía de decisión de manera que cada decisión hecha vaya limitando el número de decisiones a realizar en los niveles posteriores e ir direccionando el problema de síntesis e integración. El procedimiento recurre a herramientas y metodologías de síntesis e integración en sus diferentes niveles jerárquicos. A su vez, toma como entrada la información sobre los procesos ya instalados, incluyendo sus corrientes de entrada y salida, de tal manera que las decisiones requeridas para completar el nuevo diseño sean hechas considerando este entorno. También decide entre las tecnologías alternativas para el nuevo proceso, si utiliza corrientes de salida del entorno como entradas al nuevo proceso y viceversa. Asimismo decide si esta utilización debe hacerse a través de nuevas instalaciones de proceso para acondicionar estas corrientes.

Para lograr mayor aprovechamiento de las metodologías de síntesis e integración existentes, las mismas fueron adaptadas. Se adaptó el procedimiento jerárquico de decisión de Douglas para incluir el concepto de Redes de Intercambio de Materia (Mass Exchange Networks, MENs) como heurística después de definir la reacción y para recurrir a procedimientos de asignación Fuente-Sumidero en el nivel adecuado de la jerarquía.

Resumen

El método de asignación Fuente—Sumidero fue adaptado para ser utilizado para decidir sobre las corrientes de alimentación de procesos y elegir entre diferentes alternativas mediante Programación Mixta Entera no Lineal (MINLP). Además de las restricciones clásicas del método Fuente—Sumidero (la cantidad de algún contaminante debe ser menor o igual que alguna especificación), también se agregaron restricciones de composición sobre las corrientes, típicas del problema de la dieta (la cantidad de algún componente en un sumidero deber ser igual a alguna especificación). Mediante el uso de lo que denominamos “Operadores” se permitió que las corrientes fuentes sean acondicionadas y/o divididas en corrientes de diferente composición, lo cual no era posible en la metodología tradicional.

La metodología de Síntesis de Redes de Intercambio de Materia se usa en una etapa temprana del diseño. Esta metodología hasta ahora se utilizaba después de definidas todas las corrientes de un proceso, y la cantidad de materia intercambiada era tan baja que se consideraba que no afecta las condiciones de operación del proceso. En esta tesis utilizamos el concepto de Redes de Intercambio de Materia después de definir la reacción y la cantidad de materia intercambiada es tal que se modifican las condiciones de operación dando lugar a nuevas alternativas de diseño.

Abstract

A hierarchical decision procedure is proposed for the synthesis of processes, mass integrated to an existing industrial environment. The procedure establishes a hierarchy of decision, such that every already made decision bounds the number of decisions to take in later stages. The procedure uses mass integration methodologies in different levels of the hierarchy. It takes as input, the information about the processes already installed, including their input and output streams, so that the decisions required to complete the new design are made considering this environment. It decides among alternative technologies for the new process and whether to use output streams of the environment as inputs to the new process and vice versa. It also decides whether this should be made implementing new process units to condition these streams.

To take advantage of existing methodologies for both synthesis and integration, they had to be adapted. The hierarchical decision procedure described by Douglas was adapted to include the Mass Exchange Network synthesis and Source - Sink allocation procedures at the appropriate level of the hierarchy.

The method for allocating Sources to Sinks was adapted to be used to decide which raw materials and processing alternatives are optimal, through Mixed Integer Non-Linear Programming (MINLP). In addition to the classical Source - Sink method constraints (the amount of a contaminant be less than or equal to a specification), we added constraints typical of the diet problem (the amount of a component in a Sink be equal to a given specification). Through the use of what we called "Operators" we

Abstract

allowed the Source streams to be split into streams of different composition, which is not possible in the original methodology.

The methodology for mass exchange networks is used in an early design stage. This methodology is generally used after fully defining the streams of a process, and the amounts of mass exchanged is low enough that it is assumed that it does not affect the operation conditions of the process. In this thesis, we use the concept of mass exchange networks after defining the reaction and the amounts of mass exchanged is such that it does modify the operation conditions of the process, rendering new design alternatives.

ÍNDICE GENERAL

	Página
Capítulo 1: Introducción	
1.1. Introducción	1
1.1.1 Procedimiento Jerárquico de Decisión para Síntesis de Procesos	3
1.1.2 Técnicas de asignación Fuentes-Sumideros	3
1.1.3 Síntesis de Redes de Intercambio de Materia	4
1.2. Objetivos de la Tesis	5
1.3. Estructura de la Tesis	5
Capítulo 2: Procedimiento Jerárquico de Decisión para Integración de Procesos	
2.1. Introducción	7
2.2. Definición del Problema de Estudio	8
2.3. Jerarquía de Decisiones Propuesta	10
2.3.1 Nivel más Alto de Decisiones	11
2.3.1.1. Nivel 1: Recopilación de la Información de Entrada	11
2.3.1.2. Nivel 2: Selección del Proceso Considerando su Integración con las Fuentes y Sumideros más Relevantes	12
2.3.2 Nivel de Decisión Inferior	18
2.3.2.1. Nivel 3: Completar la Integración de Materia con los Procesos Restantes	19
2.3.2.2. Nivel 4: Integración Energética de los Procesos	20
Capítulo 3: Síntesis de un Proceso de Biodiesel Materialmente Integrado	
3.1. Introducción	24
3.2. Integración de una Planta de Biodiesel a un Parque Agroindustrial	24
3.3. Nivel 1: Recopilación de la Información de Entrada	26

ÍNDICE GENERAL

3.3.1 Nivel 1.1: Qué será Producido, en qué Cantidad y Calidad, a Quién será vendido	26
3.3.2 Nivel 1.2: Información de Diferentes Procesos y Materias Primas para Producir Biodiesel	27
3.3.3 Nivel 1.3: Información de Plantas Existentes en el Parque Industrial	31
3.4. Nivel 2: Selección del Proceso Considerando su Integración con las Fuentes y Sumideros más Relevantes	35
3.4.4 Nivel 2.1: Identificación de Fuentes-Sumideros	35
3.4.5 Nivel 2.2: Análisis y Preselección de Procesos Alternativos	37
3.4.6 Nivel 2.3: Selección del Proceso Óptimo a Través de Programación Matemática	39
3.5. Nivel 3: Completar la Integración de Materia con los Procesos Restantes	44
3.5.7 Nivel 3.1: Integración Material del Proceso con el Ambiente	44
3.5.8 Nivel 3.2: Integración Material Dentro del Nuevo Proceso	48
3.6. Nivel 4: Integración Energética de los Procesos	51
3.7. Análisis de Sensibilidad	51
3.8. Conclusiones	52

Capítulo 4: Integración de Materia como Diseño Heurístico

4.1. Introducción	55
4.2. Diseño Conceptual vs Redes de Intercambio de Materia	56
4.3. Definición Del Problema	57
4.4. Generalidades del Transporte de Gases a Través de Membranas	60
4.5. Modelos Personalizados para el Intercambiador con Membranas	63

Capítulo 5: Concepto de MEN como Heurística en el Proceso HDA

5.1. Introducción	67
5.2. Descripción General del Proceso HDA	68
5.3. Alternativas del Proceso HDA Estudiadas	74
5.3.1 El Flowsheet HDA de Douglas	78
5.3.2 El Flowsheet HDA Estudiado por Bouton y Luyben	79
5.3.3 El Flowsheet HDA Propuesto por Konda et al.	84
5.4. Análisis de Costos	85
5.5. Conclusiones	91

ÍNDICE GENERAL

Capítulo 6: Concepto de MEN como Heurística en la Síntesis de Amoníaco

6.1. Introducción	93
6.2. Descripción General Ciclo de Síntesis de Amoníaco	93
6.3. Alternativa del Ciclo de Síntesis de Amoníaco Estudiada	94
6.4. Análisis de Costos	108
6.5. Conclusiones	111

Capítulo 7: Conclusiones Generales y Trabajos Futuros

Conclusiones Generales y Trabajos Futuros	113
---	-----

Apéndices

Apéndice A: Análisis de Costos	119
Apéndice B: Modelos y Parámetros de Diseño de las Columnas de Destilación	123
Apéndice C: Modelo del Intercambiador de Membranas entre Líquidos	129
Apéndice D: Mecanismo de Transporte Para Gases a Través de Membranas	133
Apéndice E: Modelo Personalizado de Membrana	137

ÍNDICE DE FIGURAS

	Página
Figura 2.1 (a) Información de Entrada del Problema	8
Figura 2.1. (b) Solución Óptima del Problema	9
Figura 2.2. (a) Esquema de la Formulación del Problema Global	13
Figura 2.2. (b) Procesos Alternativos Preseleccionados	14
Figura 2.2. (c) Problema Reducido a Ser Resuelto Mediante Programación	14
Figura 2.3. Esquematzación del modelo matemático	18
Figura 2.4. (a) Procedimiento de diseño heurístico de Douglas	21
Figura 2.4. (b) Heurística de MEN	21
Figura 3.1. Reacción de Transesterificación (alcoholisis)	25
Figura 3.2. (a) Primer paso de la Reacción de Transesterificación	25
Figura 3.2. (b) Segundo paso de la Reacción de Transesterificación	25
Figura 3.2. (c) Tercer paso de la Reacción de Transesterificación	25
Figura 3.2. (d) Cuarto paso de la Reacción de Transesterificación	25
Figura 3.3. (a) Esquema de la Formulación del Problema Global	37
Figura 3.3. (b) Procesos Alternativos Preseleccionados	38
Figura 3.3. (c) Problema Reducido a Ser Resuelto Mediante Programación	40
Figure 3.4. Esquema del modelo matemático	41
Figura 3.5. (a) Separación Tradicional	50
Figura 3.6. (b) Nuevo Operador de Separación	50
Figura 4.1. (a) Separación Tradicional por Membranas	58
Figura 4.1. (b) Incorporación del Concepto MEN en la Estructura de Reciclo y Sistema de Separación	59
Figura 4.1. (c) Incorporación del Concepto MEN en la Estructura de Reciclo y Sistema de Separación más Separación Tradicional	60
Figura 4.2. Modelo de Transporte a través de Zeolitas	61
Figura 4.3. (a) Módulo de Permeado de Gases con Flujo Cruzado	64
Figura 4.3. (b) Módulo de Intercambio de Materia en Gases en Contracorriente	64
Figura 5.1. Flowsheet HDA de Douglas	70

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 5.2. Flowsheet HDA Estudiado por Bouton y Luyben	72
Figura 5.3. Flowsheet HDA Propuesto por Konda et al.	76
Figura 5.4. Flowsheet HDA de Douglas con la Incorporación del Concepto de MEN	80
Figura 5.5. Flowsheet HDA Estudiado por Bouton y Luyben con la Incorporación del Concepto de MEN	82
Figura 5.6. Flowsheet HDA Propuesto por Konda et al. con la Incorporación del Concepto de MEN	86
Figura 6.1. Ciclo de Síntesis de Amoníaco	96
Figura 6.2. Flowsheet con el Intercambiador a Contracorriente	100
Figura 6.3. Hidrógeno y Nitrógeno Transferido	101
Figura 4.4. (a) Perfil de concentraciones en el intercambiador de materia con 250 m ² de área	101
Figura 4.4. (b) Perfil de concentraciones en el intercambiador de materia con 500 m ² de área	102
Figura 6.4. (c) Perfil de concentraciones en el intercambiador de materia con 1.000 m ² de área	102
Figura 6.5. Principales Caudales Molares en la Corriente de Reciclo	105
Figura 6.6. Entrada de Hidrógeno (H ₂)	106
Figura 6.7. Entrada de Nitrógeno (N ₂)	107
Figura 6.8. Corriente de Salida de Amoníaco (AMMONIA)	108
Figura 6.9. Ahorro Neto Anual y Costo Total Anualizado	110
Figura 6.10. Costo del Compresor de Reciclo (Rec-COMP)	111
Figura B.1. Esquema de una columna de destilación.	111
Figura C.1. Esquema de las Concentraciones de Corriente en el Intercambiador.	111
Figura D.1. Gradiente de concentración constante a través de la membrana.	111

ÍNDICE DE TABLAS

	Página
Tabla 1.1. Jerarquía de Decisiones de Diseño de Douglas	3
Tabla 3.1. Fuentes, Sumideros, Recursos Frescos y Operadores	41
Tabla 3.2. Resumen de las Diferentes Restricciones	42
Tabla 3.3. Fuentes Internas a Sumideros	43
Tabla 3.4. Fuentes Externas a Sumideros	43
Tabla 3.5. Recursos Frescos a Sumideros	43
Tabla 3.6. Fuentes Internas a Sumideros	47
Tabla 3.7. Fuentes Externas a Sumideros	47
Tabla 3.8. Recursos Frescos a Sumideros	47
Tabla 3.9. Fuentes Internas a Sumideros	51
Tabla 3.10. Recursos Frescos a Sumideros	52
Tabla 5.1. Valores de las Corrientes en el Flowsheet HDA de Douglas	71
Tabla 5.2. Valores de las Corrientes en el Flowsheet HDA Estudiado por Bouton y Luyben	73
Tabla 5.3. Valores de las Corrientes en el Flowsheet HDA Propuesto por Konda et al.	77
Tabla 5.4. Valores de las corrientes en el Flowsheet HDA de Douglas con la Incorporación del Concepto de MEN	81
Tabla 5.5. Valores de las Corrientes en el Flowsheet HDA Estudiado por Bouton y Luyben con la Incorporación del Concepto de MEN	83
Tabla 5.6. Valores de las Corrientes en el Flowsheet HDA Propuesto por Konda et al. con la Incorporación del Concepto de MEN	87
Tabla 5.7. Comparación en el Flowsheet HDA de Douglas	88
Tabla 5.8. Comparación en el Flowsheet HDA de Bouton y Luyben	89
Tabla 5.9. Comparación en el Flowsheet HDA de Konda et al.	90
Tabla 6.1. Principales Corrientes del Ciclo de Síntesis de Amoníaco	97
Tabla 6.2. Hidrógeno y Nitrógeno Transferido	99
Tabla 6.3. Principales Caudales Molares en la Corriente de Reciclo	104
Tabla 6.4. Entradas, Salidas y Potencias de Compresores	105
Tabla 6.5. Variación de los Costos entre 0 y 1000 m ² de área	110

CAPÍTULO 1

Introducción

CONTENIDO

1.1. Introducción

1.1.1 Procedimiento Jerárquico de Decisión para Síntesis de Procesos

1.1.2 Técnicas de asignación Fuentes-Sumideros

1.1.3 Síntesis de Redes de Intercambio de Materia

1.2. Objetivos de la Tesis

1.3. Estructura de la Tesis

1.1. Introducción

Existen numerosos artículos y libros publicados sobre síntesis y diseño de procesos, así como sobre integración de materia y energía. En lo referente a síntesis y diseño de procesos se destacan el Procedimiento Jerárquico de Decisión para Síntesis de Procesos (conocido también como Diseño Conceptual) publicado por Douglas¹ en el cual las decisiones son tomadas siguiendo un orden jerárquico y su libro² en el que se hace un estudio más detallado de cada etapa de decisión y describen las técnicas de integración de calor.

En lo referido a integración material de procesos, en libros como los de El-Halwagi^{3,4} se describen las diferentes herramientas de integración de materia, básicamente agrupables en dos: la Síntesis de Redes de Intercambio de Materia (MENs por Mass Exchange Networks) y la optimización del reciclado de corrientes mediante programación Fuente–Sumidero (Source-Sink)

Capítulo 1: Introducción

para asignar cada corriente que sale de alguna unidad del proceso (fuentes de materia) a alguna otra unidad del proceso (sumideros de materia).

En otra bibliografía^{3,5,6} se describen procedimientos para minimizar el impacto ambiental y disminuir la polución desde la etapa de diseño del proceso a través de la selección de reacciones químicas más limpias, operaciones unitarias de separación también más limpias, solventes biodegradables, etc.

Autores como Grossmann^{7,8} y Biegler^{9,10} han desarrollado y aplicado métodos de optimización a una innumerable variedad de problemas de síntesis e integración. Incluso existe literatura reciente, como en Kravanja,¹¹ que utiliza programación matemática para realizar simultáneamente la síntesis e integración de diferentes procesos.

Actualmente herramientas como la usada por Kravanja¹¹ (MipSyn) para implementar este procedimiento no son fácilmente accesibles, además el modelado y programación de un problema complejo de síntesis e integración considerando todas las opciones posibles demandaría un enorme trabajo, sin garantizar que se hayan realmente tenido en cuenta “todas” las opciones.

En esta Tesis se utilizan las mismas herramientas de programación que emplean Grossmann^{7,8} y Biegler^{9,10} (GAMS y Solvers), fácilmente accesibles para la comunidad científica y académica, y se recurre a una jerarquía de toma de decisiones para generar y direccionar el problema hacia un posible óptimo, para limitar el esfuerzo y tiempo de trabajo que insumiría programar numerosas alternativas que posiblemente están alejadas del óptimo.

Respecto al Biodiesel, es extensa la bibliografía que trata sobre este combustible. Se han propuesto diferentes procesos de producción¹²⁻¹⁵ y estudiado en detalle las diferentes etapas de cada proceso.¹⁶⁻¹⁸ Se ha discutido el uso de diferentes materias primas¹⁹ y evaluado tanto su impacto económico como ambiental.^{20,21} Se ha estudiado la reacción de transesterificación en medio básico para aceite virgen,²² en medio ácido para aceite usado,²³ modelado bajo diferentes condiciones²⁴ y encontrado las condiciones óptimas de operación. Otra literatura²⁵ se ha abocado a estudiar qué hacer con la glicerina, que es el principal co-producto en la producción de biodiesel.

1.1.1. Procedimiento Jerárquico de Decisión para Síntesis de Procesos

La metodología de diseño jerárquico de Douglas^{1,2} describe un procedimiento sistemático para el diseño de una clase limitada de procesos químicos (el procedimiento original está muy orientado a procesos petroquímicos). Establece una jerarquía de decisiones de diseño, descomponiendo un problema muy grande y complejo en una serie de problemas más pequeños que son mucho más fáciles de manejar. De esta manera, centra la decisión en cada nivel de la jerarquía, identificando las tecnologías existentes que podrían utilizarse para resolver el problema, sin excluir la posibilidad de que nuevas tecnologías podrían proporcionar una solución mejor. En cada nivel de la jerarquía se agrega detalle y se limita el número de decisiones a tomar en los siguientes niveles, basándose en la heurística que recomienda las alternativas de reciclaje y los criterios para seleccionar las operaciones unitarias. Enumerando las soluciones alternativas que se proponen para cada decisión, se generan sistemáticamente una lista de procesos alternativos. La metodología consta de cinco niveles, que se presentan en **Tabla 1.1**.

Tabla 1.1. Jerarquía de Decisiones de Diseño de Douglas

Niveles de la Jerarquía de Douglas
Nivel 1 – Información de Entrada y Batch vs Continuo
Nivel 2 – Estructura de Entrada-Salida del Flowsheet
Nivel 3 – Estructura de Reciclaje del Flowsheet
Nivel 4 – Estructura General del Sistema de Separación
Nivel 5 – Red de Intercambio de Calor

1.1.2. Técnicas de asignación Fuentes-Sumideros

Las técnicas de asignación Fuente-Sumidero optimizan mediante programación matemática la asignación de Fuentes a Sumideros. Las Fuentes de materia son las corrientes disponibles: recursos frescos externos al proceso o corrientes que salen de unidades de proceso. Los Sumideros de materia son lugares que necesitan o admiten corrientes: unidades de proceso o instalaciones de

Capítulo 1: Introducción

tratamiento de efluentes. Estas técnicas también son aplicadas a procesos existentes, considerando que cada unidad de procesos es potencialmente una Fuente y Sumidero (porque tienen entradas y salidas de corrientes). La programación, descarta las asignaciones no permitidas a través de especificaciones sobre la concentración máxima y los flujos admitidos por cada sumidero y escoge, de entre las asignaciones permitidas, las que optimizan una función objetivo. Esta técnica también optimiza la estructura de reciclo del proceso mediante la asignación de corrientes salientes de unidades (Fuentes) a unidades que las admiten (sumideros).

1.1.3. Síntesis de Redes de Intercambio de Materia

Las técnicas de síntesis de MENs extrapolan el análisis pinch de integración de calor a redes de intercambio de materia.²⁶⁻²⁸ Se aplican cuando existen corrientes ricas en un componente que debe ser removido, y corrientes pobres a las que hay que adicionarle dicho componente. Por lo general, la cantidad de materia intercambiada es relativamente pequeña, al punto que se considera que las operaciones de intercambio no generan cambios significativos en la estructura básica del flowsheet. Normalmente el equipo intercambiador de materia es un absorbedor o stripper, aunque puede referirse a cualquier equipo de contacto directo en un arreglo a contracorriente.

Estas técnicas necesitan como información de entrada la lista de corrientes a ser integradas y todas sus respectivas propiedades. De este modo, se aplican actualmente a procesos ya existentes, o en la última etapa de diseño del proceso una vez que todas las corrientes han sido generadas, mejorando de esta manera la “eficiencia material” del proceso.

A la formulación de estas técnicas de integración material también pueden ser agregados Agentes Externos de Separación de Materia (External Mass Separating Agent, External MSA). Esto puede ser hecho con la finalidad de acondicionar los niveles de concentración para permitir un intercambio entre corrientes del proceso en síntesis de MENs. También, estos agentes pueden ser agregados como “interceptores” que cambian la composición de una corriente “Fuente” (recurriendo a estos agentes externos de separación de material) para que pueda ser admitida por un “Sumidero”.

1.2. Objetivos de la Tesis

El objetivo de esta Tesis es identificar y jerarquizar las decisiones a tomar a la hora de diseñar un nuevo proceso que ha de anexarse a un parque agroindustrial existente. Jerarquizar se refiere a agrupar las decisiones según su nivel de importancia, tal que las decisiones hechas en un nivel temprano de la jerarquía vayan acotando el número de alternativas de diseño a ser consideradas en los subsecuentes niveles. En la bibliografía no se indica que herramienta de integración de materia utilizar al encarar el problema general de síntesis e integración. Aquí recomendamos implementar estas técnicas de integración en un orden jerárquico dentro del procedimiento de diseño del proceso, para lograr un mayor aprovechamiento de los recursos disponibles y disminuir el impacto ambiental al reducir los residuos. En base a un análisis de la bibliografía y del problema general, se presenta un orden lógico de toma de decisiones con el objetivo de agrupar en un mismo nivel las que generan competencia de alternativas o son contradictorias entre sí.

1.3. Estructura de la Tesis

En el Capítulo 2 se define formalmente el problema de integración que intentamos resolver y comparar con el procedimiento de síntesis tradicional. Luego se presenta y explica la jerarquía de decisión propuesta para resolver el problema.

En el Capítulo 3 se ejemplifica el procedimiento jerárquico de decisión propuesto para la Síntesis de Procesos Integrados Materialmente desarrollado en el Capítulo 2, tomando como caso de estudio un nuevo proceso de Biodiesel que ha de ser integrado a un parque agroindustrial existente.

En el Capítulo 4 se explica la propuesta de utilizar el concepto de Síntesis de Redes de Intercambio de Materia como heurística dentro de la Jerarquía de Decisiones de Douglas^{1,2} y se describen las generalidades de la operación de transferencia que permite llevar a cabo el intercambio de materia a contracorriente, en gases.

Capítulo 1: Introducción

En el Capítulo 5 se analizan las diferentes alternativas de diseño que genera la inclusión del concepto de MENs como heurística en la jerarquía de Douglas,^{1,2} tomando como ejemplo distintos flowsheets propuestos para el conocido proceso HDA (Hydrodealkilation) de Tolueno a Benceno.

En el Capítulo 6 se generaliza la inclusión del concepto de MENs al aplicarlo al ciclo de síntesis de amoníaco. Se analizan las diferentes variaciones en el ciclo de síntesis y se optimiza el área de intercambio para obtener el mayor beneficio económico de su implementación.

En el Capítulo 7 se presentan las conclusiones generales de esta Tesis y se enuncian trabajos futuros.

Al final de la Tesis se encuentran numerosos Apéndices y la Bibliografía citada.

CAPÍTULO 2

Procedimiento Jerárquico de Decisión Para Integración de Procesos

CONTENIDO

2.1. Introducción

2.2. Definición del Problema de Estudio

2.3. Jerarquía de Decisiones Propuesta

2.3.1 Nivel más Alto de Decisiones

2.3.1.1. Nivel 1: Recopilación de la Información de Entrada

2.3.1.2. Nivel 2: Selección del Proceso Considerando su Integración con las Fuentes y Sumideros más Relevantes

2.3.2 Nivel de Decisión Inferior

2.3.2.1. Nivel 3: Completar la Integración de Materia de los Procesos Restantes

2.3.2.2. Nivel 4: Integración Energética de los Procesos

2.1. Introducción

En este capítulo se identifican y jerarquizan las decisiones a tomar a la hora de diseñar un nuevo proceso que ha de anexarse a un parque agroindustrial existente. El objetivo es agrupar las decisiones según su nivel de importancia, de tal manera que las decisiones hechas en un nivel temprano de la jerarquía vayan acotando el número de alternativas de diseño a ser consideradas en los subsecuentes niveles. Aquí también recomendaremos implementar las herramientas de integración (el procedimiento original de Douglas no recurre a programación) en un orden

Capítulo 2: Procedimiento Jerárquico de Decisión para Integración de Procesos

jerárquico para lograr un mayor aprovechamiento de los recursos disponibles y disminuir el impacto ambiental al reducir los residuos.

2.2. Definición del Problema de Estudio

La **Figura 2.1.a** describe la información de entrada del problema. Hay un nuevo proceso a ser diseñado y un número de procesos ya existentes. La única línea dibujada es una corriente de aceite parcialmente tratada en una refinería que puede ser utilizada como materia prima para el nuevo proceso de producción de Biodiesel: este sería el problema de diseño tradicional con el que se compararán los resultados.

La **Figura 2.1.b** representa la solución óptima del problema que se está buscando. Se observan varios enlaces adicionales conectando el nuevo proceso con los existentes y también hay nuevos vínculos generados por la integración de materia dentro del nuevo proceso. Los elementos dibujados sobre algunas conexiones son “Operadores”, los cuales acondicionan las corrientes para permitir su integración: cualquier proceso capaz de transformar una corriente “Fuente” para dar una corriente aceptable por un “Sumidero” de materia. Para clarificar el sentido dado al término “Operadores” en este estudio, es útil presentarlos como pertenecientes a alguno de los tres grupos

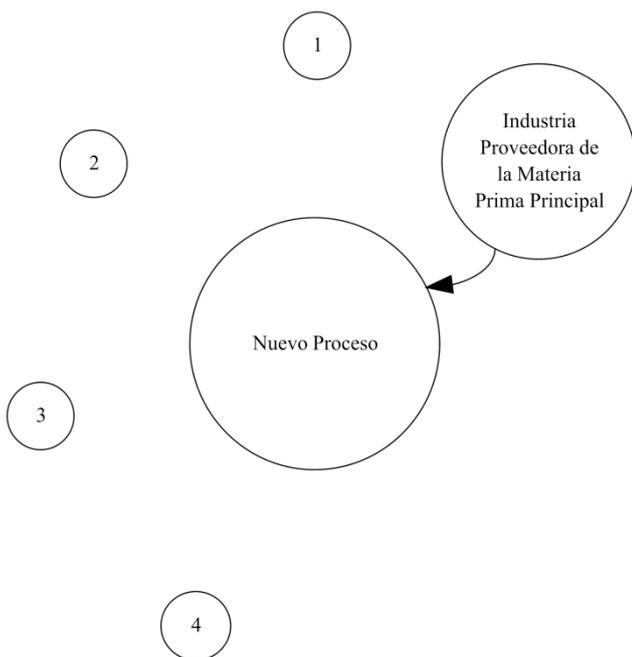


Figura 2.1 (a) Información de Entrada del Problema.

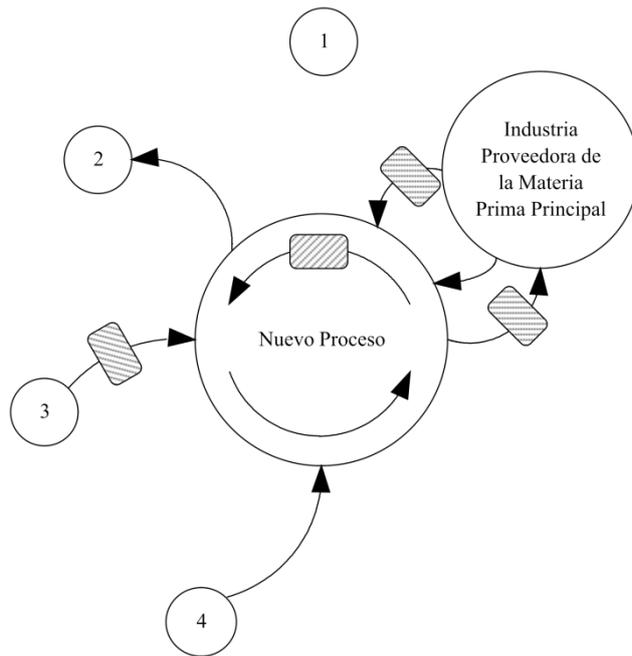


Figura 2.1. (b) Solución Óptima del Problema.

siguientes, donde cada uno incluye al previo:

- a) Operadores pueden ser los “interceptores” propuestos por El-Halwagui,^{3,8} los cuales llevan a cabo operaciones de separación intercambiando materia de una corriente rica (Fuente) hacia una corriente pobre (Sumidero) recurriendo a un Agente Externo de Separación de Material (External MSA) en Síntesis de Redes de Intercambio de Materia (MENs). Estos equipos son típicamente absorbedores o strippers. Usualmente requieren algún sistema de recuperación para regenerar el MSA externo usado en cada caso.
- b) Equipos que llevan a cabo operaciones de separaciones (unitarias) en general, es decir, destilación, lixiviación, extracción, filtración, etc.
- c) Finalmente, los Operadores pueden ser procesos completos disponibles comercialmente o específicamente diseñados (por ejemplo, siguiendo la metodología de Douglas^{1,2}). Este es el caso en el cual una simple operación no es suficiente para acondicionar suficientemente a una corriente fuente, y se requiere un procesamiento más complejo.

2.3. Jerarquía de Decisiones Propuesta

Deseamos generar una jerarquía de decisiones para sintetizar un nuevo proceso, integrado a un parque agroindustrial ya instalado. Nos concentramos en el aprovechamiento de productos, co-productos y residuos de los procesos analizándolos como posibles materias primas de otros y considerando posibles intercambios de materia entre ellos.

Si bien la literatura de integración de procesos es extensa y existen muchos métodos desarrollados no se ha abordado la integración de procesos entre sí y sólo se considera la integración de materia y energía dentro de un determinado proceso. Tampoco hay una regla para decidir que método utilizar ni en que orden. A continuación se presenta nuestra propuesta que clasifica las decisiones según su jerarquía. Cada nivel agrega información, la procesa y permite tomar decisiones que limitan el número de alternativas a ser consideradas en el siguiente nivel. La propuesta básicamente sigue los fundamentos de Douglas, aunque es adaptada al nuevo objetivo de integración e incluye las técnicas disponibles de integración de calor y materia. Esta consiste de cuatro niveles:

Nivel 1: Recopilación de la información de entrada

- 1.1. Qué será producido, en qué cantidad y calidad, a quién será vendido
- 1.2. Información de diferentes procesos y materias primas para producir lo que queremos
- 1.3. Información de plantas existentes en el parque industrial

Nivel 2: Selección del proceso considerando su integración con las fuentes y sumideros más relevantes

- 2.1. Identificación de Fuentes-Sumideros
- 2.2. Análisis y preselección de procesos alternativos
- 2.3. Selección del proceso óptimo a través de programación matemática

Nivel 3: Completar la integración de materia del proceso seleccionado

- 3.1. Integración material del proceso con el ambiente.
- 3.2. Integración material dentro del nuevo proceso.

Nivel 4: Integración energética de los procesos

Estos niveles se explican a continuación con más detalle, aunque manteniendo la generalidad del planteo y se ejemplifican más adelante sobre el proceso de Biodiesel.

2.3.1. Nivel más Alto de Decisiones

El primer nivel de decisión selecciona entre los diferentes procesos de producción disponibles, definiendo la estructura de “entrada-salida” del flowsheet y limitando las decisiones del nivel más bajo de la jerarquía a refinar un reducido número de alternativas. Esta primera selección debería considerar entonces las materias primas “más relevantes” y los productos finales demandados en el lugar, es decir, la cantidad, especificaciones y costos de estas “Fuentes” y “Sumideros” de materia disponibles.

La técnica de programación “Fuente-Sumidero” es muy útil a este nivel del procedimiento de síntesis para sistematizar estas decisiones (el procedimiento original de Douglas^{1,2} no recurre a técnicas de programación en este nivel)

2.3.1.1. Nivel 1: Recopilación de la Información de Entrada

El nivel 1 recopila la información necesaria para tomar las primeras decisiones más importantes: qué será producido y qué cantidad y calidad de algún producto puede ser producido, de cuál materia prima disponible, a quién va a ser entregado o vendido, y qué precios están dispuestos a pagar o cobrar los consumidores o proveedores locales por cada corriente material que sería comerciada entre las plantas industriales.

1.1. Qué será producido, en qué cantidad y calidad, a quién será vendido.

Si bien conocemos lo que queremos producir, el producto puede tener diferentes especificaciones o calidades. Para ayudarnos a tomar esta decisión averiguamos que demandas puntuales hay instaladas en el parque industrial local, además del mercado global. Además de las especificaciones del producto y precios en el mercado global, nos gustaría conocer si también hay consumidores locales potenciales para nuestro producto. Es importante conocer sus especificaciones de producto, cantidades, precios y si el mercado local apreciara (económicamente o ambientalmente) una especificación del producto diferente a la que demanda el mercado global.

Capítulo 2: Procedimiento Jerárquico de Decisión para Integración de Procesos

1.2. Información de diferentes procesos y materias primas para producir lo que queremos.

Necesitamos tener información de los diferentes procesos disponibles para producir lo que pretendemos producir. Ventajas, desventajas, complejidad, intensidades de uso, equipos (y costos asociados), residuos. Conocer la “input information” de Douglas de cada uno.

1.3. Información de plantas existentes en el parque industrial.

Las distancias más cortas facilitarán la integración. De los procesos existentes en el área deseamos conocer su estructura de “entrada-salida”, si sus corrientes residuales pudieran ser de interés para nuestra producción o si residuos de nuestro proceso pueden ser tratados por sus procesos y a qué precio. La disponibilidad estacional de estas corrientes también debería ser considerada.

2.3.1.2. Nivel 2: Selección del Proceso Considerando su Integración con las Fuentes y Sumideros más Relevantes

El nivel 2 resuelve, a través de la programación matemática, la integración material de los procesos alternativos seleccionando uno, considerando solo las fuentes y sumideros más importantes de los disponibles en el ambiente industrial. El resultado de esta optimización no sólo dependerá de características inherentes a cada tecnología alternativa, sino también en cuánto estas se benefician del medio ambiente local.

2.1. Identificación de Fuentes-Sumideros.

De la estructura de “entrada-salida” del proceso, conocemos la composición y concentración de estas corrientes. De esta forma podemos observar fácilmente que corrientes contienen componentes similares y pueden ser utilizadas para alimentar otros procesos. Al hacer esto no tenemos que perder de vista que por más que una corriente tenga un componente que pueda ser usado como alimentación de algún otro equipo o proceso, dicha corriente fuente debe además no contener otros componentes indeseados en el sumidero destino. Si una fuente tiene un componente deseado por un sumidero, pero también otro componente no deseado, o a una concentración no deseada, esta integración requiere un operador.

Capítulo 2: Procedimiento Jerárquico de Decisión para Integración de Procesos

La **Figura 2.2.a** es una representación más detallada del problema: los procesos existentes en el ambiente son esquematizados con sus respectivas fuentes y sumideros. También se muestran todas las alternativas disponibles de nuevos procesos. Las flechas representan posibles conexiones entre fuentes y sumideros, pero sólo unas pocas fueron dibujadas. Algunas de estas conexiones requieren un operador, pero los operadores no son dibujados. Si todas las posibles conexiones fueran consideradas en un modelo matemático “global”, esto podría eventualmente ser resuelto exclusivamente mediante programación matemática.

2.2. Análisis y Preselección de Procesos Alternativos.

Si existen muchas alternativas para producir nuestro producto, analizamos cualitativamente los procesos alternativos enfocándonos en sus principales ventajas y desventajas. En este punto debemos ver cuál de los mismos se beneficia de las condiciones del ambiente local considerando sólo las fuentes-sumideros más abundantes. En base a esta preselección de procesos, buscamos limitar el número de opciones alternativas en la programación matemática, descartando las que se observa a priori que no resultan favorables. La **Figura 2.2.b** ilustra que un proceso alternativo ha sido eliminado usando este análisis. Si la evidencia cualitativa no es concluyente para descartar una alternativa, este paso es saltado y se procede con la programación matemática.

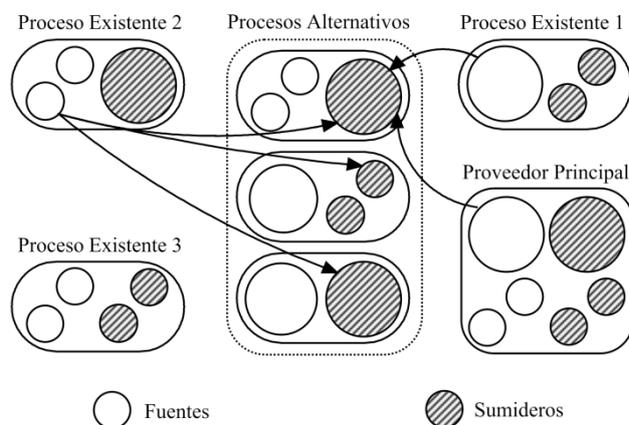


Figura 2.2. (a) Esquema de la Formulación del Problema Global.

Capítulo 2: Procedimiento Jerárquico de Decisión para Integración de Procesos

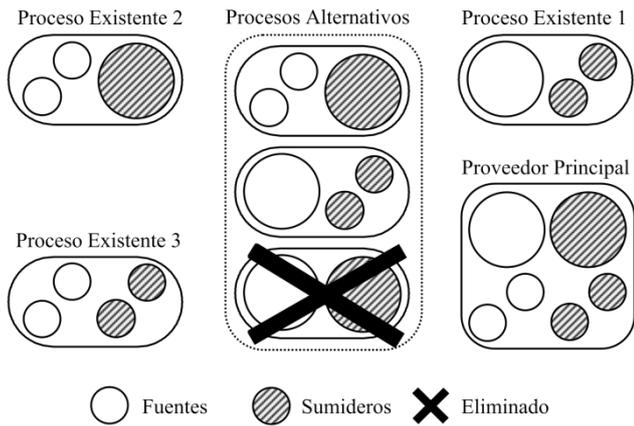


Figura 2.2. (b) Procesos Alternativos Preseleccionados.

2.3. Selección del Proceso óptimo a través de programación matemática.

Para decidir qué fuentes, sumideros, procesos alternativos y operadores permanecerán, resolvemos un problema de optimización matemática. A este nivel, los procesos son modelados como cajas negras disponibles de la literatura técnica (considerando la energía y los recursos materiales consumidos por unidad de producto a una calidad especificada). Un refinamiento adicional será hecho en los niveles siguientes de la jerarquía. También simplificamos la formulación del problema global considerando sólo las fuentes y sumideros más relevantes. El criterio principal para considerar que una fuente o sumidero es "relevante" es la cantidad disponible. La **Figura 2.2.c** esquematiza el problema reducido en este nivel a ser resuelto por medio de programación matemática. Las fuentes y sumideros que fueron descartados en este nivel, pero que pertenecen a procesos (nuevas alternativas o existentes) seleccionados por la optimización matemática, serán

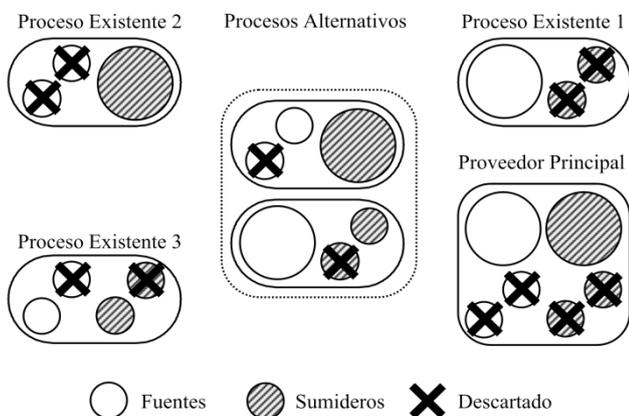


Figura 2.2. (c) Problema Reducido a ser resuelto mediante Programación.

Capítulo 2: Procedimiento Jerárquico de Decisión para Integración de Procesos

incorporados en el nivel siguiente.

La Función Objetivo Costo Total Anual incluye el costo de recursos frescos, fuentes importadas de otros procesos, el costo de tratamiento como residuo o el beneficio de exportar una fuente a un sumidero externo; y los costos totales anualizados de los operadores y procesos alternativos. Para las fuentes y sumideros se hacen distinciones en base a si las mismas son internas o externas. Las fuentes internas tienen un costo particular de acondicionamiento en función del sumidero interno al cual van a alimentar, un valor particular de renta (valor de venta menos costo de acondicionamiento) en función del sumidero externo al que pueden alimentar, un valor de venta en el mercado o un costo de tratamiento como residuo en el caso de no poder alimentar ningún sumidero ni ser vendida al mercado. Las fuentes externas tienen un costo de compra-acondicionamiento en función del sumidero interno al cual van a alimentar. Los operadores y procesos alternativos son afectados por variables binarias para tener en cuenta si se adoptan o no, y así poder incorporar nuevas fuentes y sumideros. Las variables de decisión son los caudales de las fuentes-sumideros y las variables binarias que definen la adopción o no de los Operadores y Procesos alternativos. La función objetivo es:

$$\begin{aligned}
 FO = & \sum_r^{N_{fresh}} cfresh_r \cdot fresh_r \\
 & + \sum_i^{N_{source-i}} \sum_j^{N_{sink}} cw_{i,j} \cdot w_{i,j} + \sum_i^{N_{source-i}} cwaste_i \cdot waste_i + \sum_i^{N_{source-i}} cwisell_i \cdot wisell_i + \sum_e^{N_{source-e}} \sum_j^{N_{sink}} cw_{e,j} \cdot w_{e,j} \\
 & + \sum_p^{N_{process}} B_p \cdot CTA_p + \sum_o^{N_{operator}} B_o \cdot CTA_o
 \end{aligned}$$

Donde:

- $cfresh_r$: costo del recurso fresco (r)
- $fresh_r$: cantidad del recurso fresco (r)
- $w_{i,j}$: cantidad de la fuente interna (i) al sumidero (j)
- $cw_{i,j}$: costo de procesar la fuente interna (i) en el sumidero (j)
- $waste_i$: cantidad de la fuente interna (i) que va a tratamiento como desecho

Capítulo 2: Procedimiento Jerárquico de Decisión para Integración de Procesos

- $cwaste_i$: costo de tratar la fuente interna (i) como desecho
- $wisell_i$: cantidad de la fuente interna (i) que se vende al mercado
- $cwisell_i$: valor de mercado de la fuente interna (i)
- $w_{e,j}$: cantidad de la fuente externa (e) al sumidero (j)
- $cw_{e,j}$: costo de procesar la fuente externa (e) en el sumidero (j)
- $CTA_p; CTA_o$: costo total anualizado de procesos alternativos y operadores
- $B_p; B_o$: variables binarias de decisión sobre la adopción de procesos y operadores

Las restricciones incluyen los balances de masa de las fuentes, sumideros, recursos frescos, operadores y procesos alternativos. Además de las restricciones clásicas del método fuente-sumidero (la cantidad de algún contaminante debe ser menor o igual que alguna especificación), también se incluyen restricciones de composición sobre las corrientes, las cuales son clásicas del problema de la dieta (la cantidad de algún componente en un sumidero deber ser igual a alguna especificación).

El balance material de cada fuente interna (i) asignada a cada sumidero es:

$$W_i = \sum_j^{N_{\text{sink}}} w_{i,j} + w_{i,waste} + wisell_i; \text{ para } i = 1, 2, \dots, N_{\text{source-i}}$$

Donde:

- W_i es el flujo que disponemos de la fuente interna (i)

Las fuentes generadas por procesos alternativos y operadores son consideradas como fuentes internas, pero son afectadas por una variable binaria para representar su existencia o no, dependiendo si el proceso alternativo u operador es adoptado o no.

El balance material de cada fuente externa (e) asignada a cada sumidero es:

$$W_e = \sum_j^{N_{\text{sink}}} w_{e,j}; \text{ para } e = 1, 2, \dots, N_{\text{source-e}}$$

Donde:

- W_e es el flujo que adquirimos o disponemos de la fuente externa (e)

Capítulo 2: Procedimiento Jerárquico de Decisión para Integración de Procesos

Para cada sumidero tenemos tres tipos de restricciones distintas. La primera para el caudal total. La segunda para la composición del sumidero y la tercera para las restricciones de contaminantes. Además algunos sumideros son afectados por una variable binaria para representar su existencia o no, dependiendo si el proceso alternativo u operador al que pertenecen es adoptado o no.

Balance global:

$$G_j \geq \sum_i^{N_{source-i}} w_{i,j} + \sum_e^{N_{source-e}} w_{e,j} + \sum_r^{N_{fresh}} fresh_{j,r}; \text{ para } j = 1, 2, \dots, N_{sink}$$

Balance por componente:

$$G_j \cdot x_{fresh_{j,r}} = \sum_i^{N_{source-i}} w_{i,j} \cdot x_{i,r} + \sum_e^{N_{source-e}} w_{e,j} \cdot x_{e,r} + \sum_r^{N_{fresh}} fresh_{j,r} \cdot x_{r,r};$$

para $j = 1, 2, \dots, N_{sink}$ y $r = 1, 2, \dots, N_{fresh}$

Balance por contaminantes:

$$G_j \cdot z_{j,k} \geq \sum_i^{N_{source-i}} w_{i,j} \cdot x_{i,k} + \sum_e^{N_{source-e}} w_{e,j} \cdot x_{e,k} + \sum_r^{N_{fresh}} fresh_{j,r} \cdot x_{r,k};$$

para $j = 1, 2, \dots, N_{sink}$ y $k = 1, 2, \dots, N_{contaminante}$

Hay que aclarar que cuando el contaminante (k) es un componente deseado en la composición de un sumidero (j) no se plantea esta ecuación para ese contaminante.

Donde:

- G_j : Flujo máximo del sumidero (j)
- $x_{fresh_{j,r}}$: fracción del recurso (r) que debe tener el sumidero (j)
- $fresh_{j,r}$: cantidad del recurso fresco (r) que se agrega al sumidero (j)
- $x_{i,r}$: fracción del recurso fresco (r) en la fuente interna (i)
- $x_{i,k}$: fracción del contaminante (k) en la fuente interna (i)
- $x_{e,r}$: fracción del recurso fresco (r) en la fuente externa (e)
- $x_{e,k}$: fracción del contaminante (k) en la fuente externa (e)
- $x_{r,k}$: fracción del contaminante (k) en el recurso fresco (r)

Capítulo 2: Procedimiento Jerárquico de Decisión para Integración de Procesos

- $z_{j,k}$: fracción máxima del contaminante (k) que puede tolerar el sumidero (j)

Esta descripción del modelo matemático a utilizar en la programación matemática es sólo general, ya que a la hora de programar se implementan más restricciones. El diagrama en la **Figura 2.3** esquematiza el modelo matemático considerando sólo algunas fuentes, sumideros y operadores. Las fuentes y recursos frescos están a la izquierda, los Operadores en el centro y los sumideros a la derecha. Todas las fuente y recursos frescos están conectados con cada sumidero mediante una línea continua, pero con los operadores (y los Operadores con los sumideros) están conectadas con líneas de punto para representar que estos Operadores pueden existir o no, dependiendo del resultado de la optimización.

En el diagrama se muestra que cada fuente, recurso fresco y Operador está conectado con todos los sumideros. Pero esto es sólo una esquematización del modelo matemático. La mayoría de estas conexiones son impracticables y son prohibidas en la programación matemática.

2.3.2. Nivel de Decisión Inferior

En este nivel inferior, el diseño se refina usando las metodologías de síntesis e integración disponibles. La integración material del nuevo proceso con el ambiente local es completada considerando todas las fuentes y sumideros, no sólo los más relevantes. También, los procesos que fueron considerados como cajas negras, son abiertos para poder optimizar la estructura de ciclos

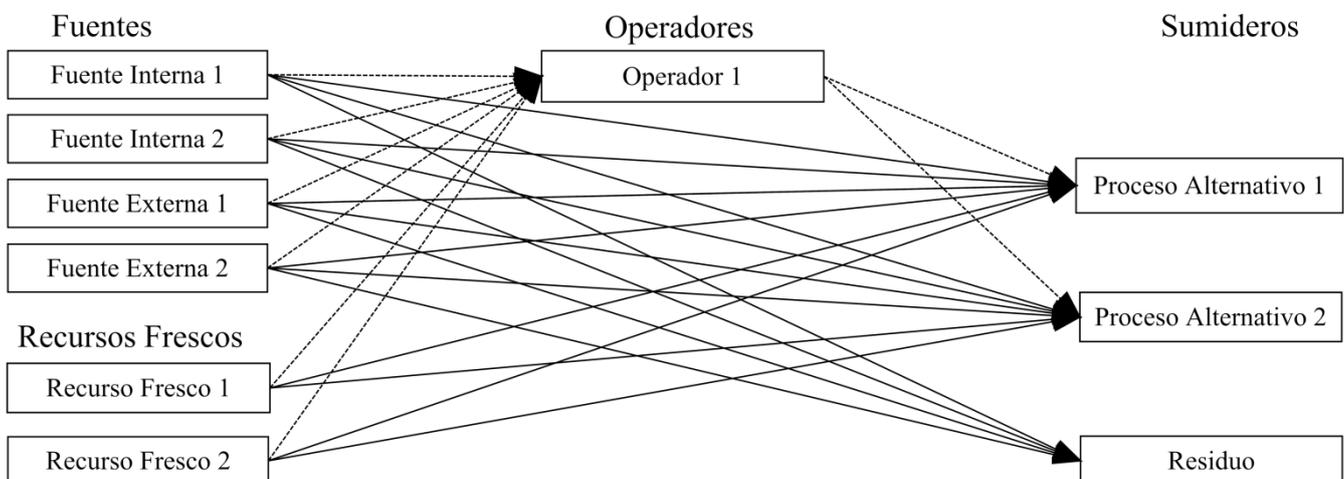


Figura 2.3. Esquematización del modelo matemático.

del flowsheet y la selección de operaciones unitarias para realizar las separaciones.

2.3.2.1. Nivel 3: Completar la Integración de Materia de los Procesos Restantes

El Nivel 3 refina el diseño del proceso ya seleccionado y completa la integración de materia con el ambiente local. Este refinamiento tiene un impacto ambiental y económico más pequeño, porque las decisiones más importantes sobre la estructura de entrada-salida del nuevo proceso ya fueron hechas. Esto es consecuente con la estimación de Douglas:² las materias primas seleccionadas en la estructura de entrada-salida del flowsheet están por lo general en el rango del 35 al 85 % del costo total del producto.

3.1. Integración material del proceso con el ambiente.

Aquí abrimos el modelo del proceso (exponiendo todas sus fuentes y sumideros internos) comercial usado como caja negra para decidir sobre las conexiones del proceso con el ambiente como fue hecho en el nivel 2.3, pero ahora considerando todas las fuentes y sumideros externas, y operadores adicionales.

3.2. Integración material dentro del Proceso.

Aquí refinamos el diseño del proceso mediante la optimización de la estructura de reciclo del flowsheet y la selección de las operaciones unitarias para realizar las separaciones a través de una programación “fuente-sumidero”.

Cuando se diseña un nuevo proceso con la metodología jerárquica de Douglas,^{1,2} los avances en el procedimiento de diseño van generando versiones del proceso más detalladas con un mayor número de bloques de proceso interconectados por corrientes de proceso (generando nuevas corrientes). Por otro lado, las metodologías de integración de calor y materia, necesitan como información de entrada la lista de todas las corrientes de proceso a ser integradas. Por lo tanto, las metodologías de integración de calor y materia son aplicadas en una etapa de la jerarquía del procedimiento de diseño, una vez que todas las corrientes han sido generadas. La pregunta es, si estas metodologías pueden ser aplicadas de diferente forma, es decir, simultáneamente, o en una etapa anterior.

Capítulo 2: Procedimiento Jerárquico de Decisión para Integración de Procesos

Si la metodología tradicional de Douglas^{1,2} fuera aplicada sola, definiría el esquema de separación y el diseño resultante (o los diseños alternativos en caso de que el procedimiento encuentre conflicto heurístico) puede ser agregado a una programación “Fuente-Sumidero” como “operador” conectando las fuentes con los sumideros. Así, es claro que aquí no hay conflicto entre las dos metodologías: el esquema de separación obtenido con el procedimiento de Douglas^{1,2} puede ser manejado mediante programación, enriqueciendo la formulación “Fuente-Sumidero” tradicional que tenía en consideración sólo a los “interceptores” (los cuales son un subgrupo de la lista de operaciones unitarias consideradas por el procedimiento de síntesis). En la **Figura 2.3** los operadores pueden ser procesos de separación diseñados siguiendo un enfoque jerárquico guiado por la heurística.

Por otra parte, el enfoque de síntesis de MEN genera alternativas de reciclaje que se diferencian de los generados por la metodología de Douglas. El procedimiento de síntesis conceptual genera divisores adicionales, operaciones y mezclas, mientras que el enfoque de síntesis MEN genera intercambios contracorriente entre las corrientes del proceso.

En esta Tesis se propone el uso de Síntesis de redes de intercambio de materia (actualmente sólo el concepto, porque el problema es pequeño) en una etapa anterior en la jerarquía, cuando decidimos la estructura de reciclaje del proceso. Esta decisión se toma justo después de definir la reacción, donde usualmente se requieren condiciones de operación con componentes en exceso, que tienen que ser removidos posteriormente. El concepto de síntesis MEN puede ser usado como una regla heurística adicional y así explorar la implementación de un intercambiador de materia entre la salida y entrada del reactor. Se propone implementar ambos diagramas de flujo como operadores y adicionarlos al problema formulado anteriormente. Las **Figuras 2.4.a** y **2.4.b** ilustran estas alternativas.

2.3.2.2. Nivel 4: Integración Energética de los Procesos

El nivel 4 es el paso convencional de integración de calor utilizado en la metodología de Douglas.^{1,2} Como los niveles anteriores definieron todas las corrientes de proceso, la información

Capítulo 2: Procedimiento Jerárquico de Decisión para Integración de Procesos

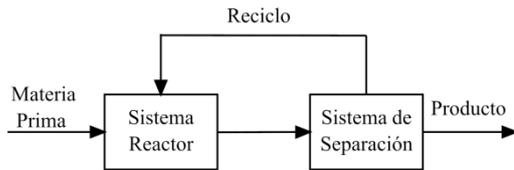


Figura 2.4. (a) Procedimiento de diseño heurístico de Douglas.

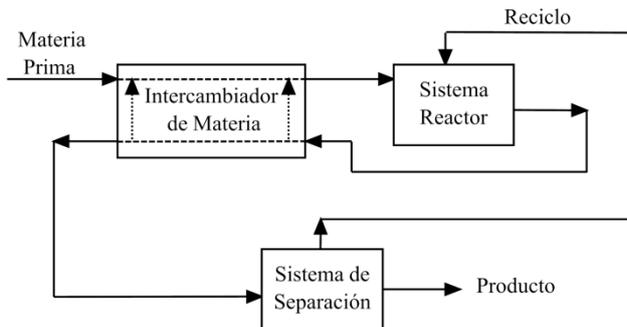


Figura 2.4. (b) Heurística de MEN.

necesaria para realizar este paso ya está disponible. El flowsheet al que se llegó con los niveles anteriores, fue con la asunción de que los cambios de temperatura de las corrientes eran realizados por calentadores y enfriadores. Este flowsheet puede ser modificado implementando el óptimo obtenido por la técnica de HEN (Heat Exchange Network) sin modificar la red de materia ya optimizada.

CAPÍTULO 3

Síntesis de un Proceso de Biodiesel Materialmente

Integrado

CONTENIDO

- 3.1. Introducción
- 3.2. Integración de una Planta de Biodiesel a un Parque Agroindustrial
- 3.3. Nivel 1: Recopilación de la Información de Entrada
 - 3.3.1 Nivel 1.1: Qué será Producido, en qué Cantidad y Calidad, a Quién será vendido
 - 3.3.2 Nivel 1.2: Información de Diferentes Procesos y Materias Primas para Producir Biodiesel
 - 3.3.3 Nivel 1.3: Información de Plantas Existentes en el Parque Industrial
- 3.4. Nivel 2: Selección del Proceso Considerando su Integración con las Fuentes y Sumideros más Relevantes
 - 3.4.4 Nivel 2.1: Identificación de Fuentes-Sumideros
 - 3.4.5 Nivel 2.2: Análisis y Preselección de Procesos Alternativos
 - 3.4.6 Nivel 2.3: Selección del Proceso Óptimo a Través de Programación Matemática
- 3.5. Nivel 3: Completar la Integración de Materia con los Procesos Restantes
 - 3.5.7 Nivel 3.1: Integración Material del Proceso con el Ambiente
 - 3.5.8 Nivel 3.2: Integración Material Dentro del Nuevo Proceso
- 3.6. Nivel 4: Integración Energética de los Procesos
- 3.7. Análisis de Sensibilidad
- 3.8. Conclusiones

3.1. Introducción

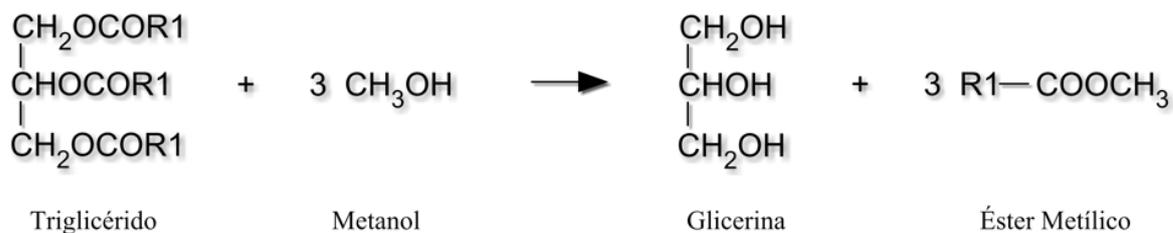
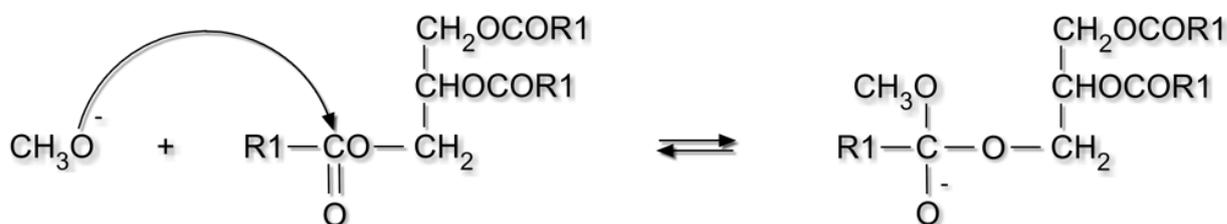
Para ilustrar el procedimiento jerárquico de decisión propuesto para la Síntesis de Procesos Integrados Materialmente desarrollado en el Capítulo 2, consideramos la integración de una planta de producción de Biodiesel al parque agroindustrial de la ciudad de Reconquista, que cuenta con dos importantes Aceiteras. Se discute: (i) el orden de las decisiones en la jerarquía, que afectan fuertemente el esfuerzo de programación necesario para resolver el problema de diseño; (ii) la adaptación del método estándar de asignación Fuente-Sumidero con la adición de restricciones del problema de la dieta; (iii) la conveniencia entre implementar redes de intercambiadores de materia o procesos de separación para reciclar el compuesto agregado como catalizador y el metanol que es agregado en exceso en la etapa de reacción.

3.2. Integración de una Planta de Biodiesel a un Parque Agroindustrial

Desde el punto de vista químico el biodiesel es una mezcla de los ésteres metílicos de ácidos grasos. Las materias primas utilizadas para su producción son grasas y aceites, tanto vegetales como animales, que son fundamentalmente triglicéridos de diferentes ácidos grasos. Este combustible básicamente se elabora mediante la transesterificación de estas grasas y aceites con alcohol metílico en un ambiente catalizador. La reacción de transesterificación es una reacción característica de los ésteres, y consecuentemente de los lípidos, en la cual el aceite o la grasa reacciona con alcoholes para producir ésteres metílicos de ácidos grasos (Biodiesel) y glicerina como co-producto. La reacción de alcoholisis de un triglicérido se observa en la **Figura 3.1**.

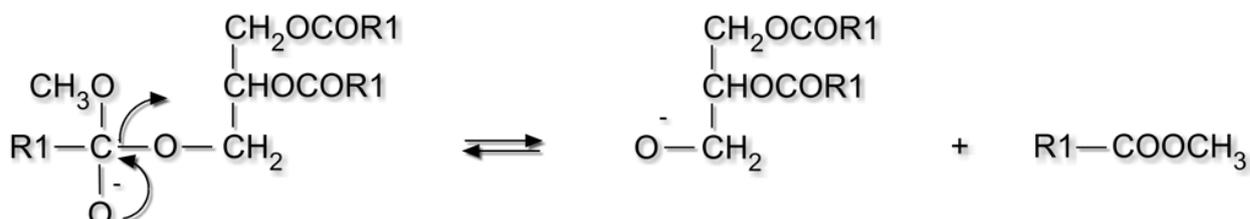
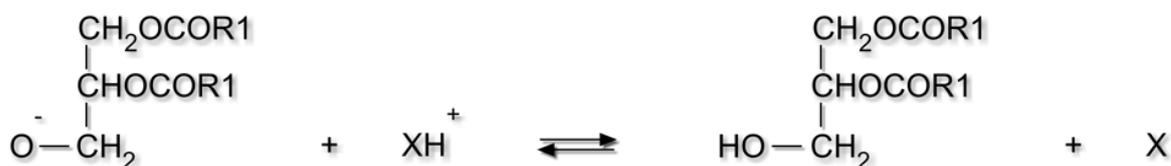
Esta reacción se completa mediante un mecanismo de reacción de cuatro pasos consecutivos. En el primer paso (**Figura 3.2.a**) de la reacción, el alcohol (CH_3OH) reacciona con el catalizador básico, siendo (R1) el grupo alquilo (radical alquílico) de los ácidos grasos que forman parte de la molécula del triglicérido y (X) el catalizador básico. En el segundo paso (**Figura 3.2.b**) el radical

Capítulo 3: Síntesis de un Proceso de Biodiesel Materialmente Integrado

**Figura 3.1.** Reacción de Transesterificación (alcoholisis).**Figura 3.2.** (a) Primer paso de la Reacción de Transesterificación.**Figura 3.2.** (b) Segundo paso de la Reacción de Transesterificación.

cargado negativamente (CH_3O^-) reacciona con el doble enlace del grupo carbonilo del triglicérido.

En el tercer paso (**Figura 3.2.c**) se forma una molécula del éster alquílico (R1COOCH_3) que en nuestro caso se trata del metiléster. En el cuarto paso (**Figura 3.2.d**) se regenera el catalizador formándose un diglicérido. Los pasos (a) al (d) se repiten hasta la desaparición del triglicérido con la formación del monoalquil éster y glicerina como productos finales.

**Figura 3.2.** (c) Tercer paso de la Reacción de Transesterificación.**Figura 3.2.** (d) Cuarto paso de la Reacción de Transesterificación.

Existe una gran variedad de condiciones y medios en los que se puede llevar a cabo esta reacción. En subsecciones posteriores se describen brevemente algunos de estos medios.

3.3. Nivel 1: Recopilación de la Información de Entrada

3.3.1. Nivel 1.1: Qué será Producido, en qué Cantidad y Calidad, a Quién será vendido

Sabemos que queremos producir biodiesel pero la calidad y cantidad del mismo, la determinamos en base a los requerimientos de los potenciales consumidores. Nuestro primer mercado objetivo es el parque automotor de transporte público local, al cual podemos ofrecerle un Biodiesel de menor refinamiento (menor costo de producción e inversión) debido a la robustez de dichos motores que en la actualidad pueden funcionar con biodiesel de menor calidad que la exigida en especificaciones del mercado global (DIN V51606, Alemana o ASTM D6751, USA). Para estos clientes, el producto se puede vender puerta a puerta, sin entrar en la cadena de distribución de combustibles que encarecería muchísimo su comercialización. Otro potencial consumidor es el parque de maquinaria agrícola local de media-baja tecnología que no requiere combustibles refinados. Para estos consumos, se podría utilizar la infraestructura de cooperativas agrícolas para que fraccionen y vendan el producto, de esta forma solo tendríamos que abastecer un par de cooperativas puntuales y no consumos individuales. No hay que perder de vista, que no necesariamente se tiene que reemplazar el diesel en un 100% también puede ser mezclado con diesel en cualquier proporción obteniendo un producto acorde al requerimiento específico. Si pensamos en el Biodiesel como commodity debemos producirlo según normas del mercado global, y el mercado objetivo de este producto es la exportación. Debido a numerosas normas en países europeos y a las actuales sancionadas en nuestro país, podemos asegurar que tenemos demanda suficiente como para cubrir toda la oferta de Biodiesel que generemos. El inconveniente de los commodities es que sus precios son bastante variables y pueden tornar no rentable el negocio en cualquier momento. Por último, un

diesel de calidad de exportación también podría ser vendido en la red local de comercialización aunque el margen de ganancia, si es que la hay, se vería considerablemente afectado.

3.3.2. Nivel 1.2: Información de Diferentes Procesos y Materias Primas para Producir Biodiesel

El Biodiesel puede producirse por tres métodos diferenciados principalmente en las características del medio donde se produce la reacción de transesterificación descrita anteriormente. Las reacciones de transesterificación pueden ser realizadas en medios catalizadores alcalinos, ácidos, o enzimáticos. Los primeros dos tipos han recibido gran atención. En cuanto a la catálisis con enzimas, el sistema requiere más tiempo de reacción que los otros dos según Watanabe.¹⁵ El mismo sólo se ha probado a pequeña escala en laboratorios y por consiguiente no se discutirá más por no ser actualmente aplicable a escala industrial. A continuación, se describen las principales características de los sistemas de producción en medios básicos y ácidos.

1. Catálisis alcalina

Se han realizado muchos estudios de catálisis alcalina en laboratorios. Para el mismo se recomienda una temperatura de reacción cerca del punto de ebullición del alcohol (por ejemplo 60 °C para el metanol) y una proporción molar de alcohol a aceite de soja de 6:1 (Freedman).²² La cinética del sistema también fue estudiada por Freedman.¹⁸ En sus resultados, se observó que dentro de los 90 minutos se logra una conversión de 90-98% de aceite a esteres metílicos. Después de la reacción, las diferentes técnicas de separación del biodiesel producido de los otros productos fueron investigadas por Karaosmanoglu.¹⁶ En términos de la pureza y rendimiento del biodiesel producido, él concluye que el uso de una columna de lavado a 50 °C con agua era la mejor opción para obtener una pureza alta y buen rinde del biodiesel producido.

Aparte de la investigación en laboratorios, el proceso de producción de biodiesel catalizado con álcalis es el utilizado masivamente a escala industrial. Un proceso comercial continuo para producir esteres metílicos en escala industrial a alta presión (90 bar) y alta temperatura (240 °C) fue demostrado por Kreutzer.¹³ Sin embargo, el alto consumo de energía, aumento significativo en el

Capítulo 3: Síntesis de un Proceso de Biodiesel Materialmente Integrado

costo del equipamiento y los problemas de seguridad relacionados a altas presión y temperatura, hacen a este proceso poco recomendable. Connemann y Fischer¹⁴ presentaron un proceso continuo de desglicerización para producir biodiesel de aceite refinado, por transesterificación con catálisis alcalina a presión ambiente y temperatura de 65-70 °C. Ellos mencionan aplicaciones comerciales exitosas de este proceso en Europa. En este proceso también se usa una columna de destilación para separar el metanol del biodiesel y la glicerina. El metanol se recicla al reactor de transesterificación y se emplea un lavador con agua multi-etapa para purificar el biodiesel producido.

Una limitación del proceso con catálisis alcalina es su sensibilidad a la pureza de los reactivos; el sistema es muy sensible al agua y los ácidos grasos libres que pueden estar presentes en el aceite. La presencia de agua puede causar saponificación del ester en las condiciones alcalinas.^{29,30} También, los ácidos grasos libres pueden reaccionar con un catalizador alcalino para producir jabones y agua. La saponificación no sólo consume el catalizador alcalino, sino también los jabones resultantes pueden causar la formación de emulsiones. La formación de una emulsión crea dificultades en las etapas de recuperación y purificación. Por esto para que los sistemas catalizados con álcalis sean comercialmente viables es necesario como materia prima un aceite vegetal deshidratado con menos de 0,5 wt.% (en peso) de ácidos grasos libres. Este requisito es una limitación significativa para el uso de aceite de cocina usado como una materia prima económica. Normalmente el nivel de ácidos grasos libres en aceite de cocina usado es mayor de 2 wt.% por lo que Lepper¹⁷ recomendó para reducir este volumen un pretratamiento de esterificación con metanol en presencia de ácido sulfúrico como catalizador. Después de este pretratamiento, la fase de aceite tiene un bajo nivel de ácidos grasos libres (menos de 0.5 wt.%) y se la puede someter a la transesterificación en un medio alcalino.

2. Catálisis ácida

La transesterificación con catálisis ácida presenta insensibilidad a la presencia de ácidos grasos en la materia prima, aunque ha sido principalmente ignorada a escala industrial debido a su lenta velocidad de reacción. Freedman²² investigó la transesterificación de aceite de soja con metanol

Capítulo 3: Síntesis de un Proceso de Biodiesel Materialmente Integrado

usando 1 wt.% (basado en aceite) de ácido sulfúrico. El encontró que a 65 °C y una proporción molar de 30:1 de metanol a aceite, toma 69 horas para obtener más del 90% de conversión de aceite a esteres metílicos. Canakci y Gerpen²³ estudiaron los efectos de la proporción molar de alcohol a aceite de soja, la temperatura de la reacción, la cantidad de catalizador, y el tiempo de conversión del ester por transesterificación con catalizador ácido. Cada efecto se estudió independientemente de los otros. Sin embargo, la posible interacción de estas variables no fue investigada y las condiciones óptimas para la catálisis ácida de la reacción no fueron recomendadas. La cinética de la transesterificación en medio ácido con butanol también fue investigada por Freedman.¹⁸

Zhang¹² realizó la reacción a 80°C con una proporción molar de metanol a aceite de 50:1 a presiones de 170-180 kPa. Bajo estas condiciones, se consiguió una conversión de Aceite a Biodiesel de 97% dentro de los 240 min.

Los estudios de sistemas catalizados con ácido son limitados. Ningún biodiesel comercial hasta la fecha se ha producido con este método. A pesar de su tiempo de reacción relativamente alto, los sistemas catalizados con ácidos tienen otros beneficios: su independencia de la cantidad de ácidos grasos libres y la ausencia consecuente de un paso de pretratamiento. Esta es la principal ventaja, ya que el sistema catalizado con ácido puede usar como materia prima aceite de cocina usado o aceite virgen.

3. Proceso de producción a partir de grasas de bajo grado.

El biodiesel también se puede producir de grasas animales y de mezclas de las mismas en cualquier proporción con aceite vegetal.¹⁹ Pero la alta concentración de ácidos grasos libres de la grasa animal desechada hace que sea inadecuado usarla directamente en un proceso tradicional de transesterificación con catálisis básica, debido al consumo del catalizador y a la formación de agua y jabón. Sin embargo, con un pretratamiento se pueden usar estas grasas como materia prima. Para ello se lleva a cabo una esterificación en medio ácido para esterificar los ácidos grasos libres (FFA: Free Fatty Acid) antes de la transesterificación básica tradicional. También, debido a la baja calidad de la grasa animal usada como materia prima tiene otros inconvenientes. El altísimo contenido de

Capítulo 3: Síntesis de un Proceso de Biodiesel Materialmente Integrado

nitrógeno y azufre en la grasa animal indica que algunas proteínas y fosfoglicéridos (Gomas) permanecen en ella. Los fosfoglicéridos son constituyentes esenciales de las membranas celulares animales y se concentran en los lípidos. Por esta razón, debe hacerse como primer paso, un pretratamiento de desgomado para eliminar los fosfoglicéridos. El método de desgomado que se ha tomado de la literatura utiliza un 60 wt% de ácido ortofosforico y produce entre 3 y 5 wt% de gomas, que se separan por centrifugación.

La esterificación de los ácidos grasos libres se lleva acabo a 60 °C con una proporción molar de 6:1 metanol/aceite-grasa y catálisis ácida. Entre los ácidos para catalizar la esterificación, está el ácido clorhídrico concentrado (ca. 35 wt%) pero este introduciría una cantidad indeseable de agua en la reacción. El ácido sulfúrico concentrado (ca. 95 wt%) no da este problema, pero algunos grupos del sulfato podrían agregarse a los enlaces dobles de los triglicéridos, aumentando el ya alto contenido de azufre de la grasa. De hecho, el uso de ácido sulfúrico concentrado como catalizador en este paso (en 0,35-2,00 wt% de aceite-grasa) produce un biodiesel con un alto contenido de azufre de 49-388 mg por kg (la grasa animal tenía esta misma concentración de azufre, pero es mezclada con 50 vol% de aceite de soja sin azufre apreciable). Por esta razón, se escoge un ácido orgánico fuerte, el ácido p-toluensulfónico (p-TsOH; pKa -6.5) (0,5 wt% del aceite-grasa), aunque la reacción baje el índice de acidez, el tiempo de reacción aumenta alrededor de 4 horas, mientras que la catálisis con una concentración de 2 wt% de ácido sulfúrico se completa al mismo nivel en 1 hora. Con este catalizador, el azufre en el biodiesel puede reducirse substancialmente a 34,5-49,5 mg/kg dependiendo del azufre en la grasa animal.

El agua producida en la esterificación y el catalizador ácido deben ser eliminados del medio de reacción, y normalmente no se separa el metanol ya que se usa en el próximo paso de transesterificación. Esta eliminación puede hacerse de tres maneras diferentes con resultados similares:

(a) Químicamente, agregando un 30 wt% en exceso del estequiométrico de óxido de calcio para formar hidróxido de calcio. Este método también neutraliza el catalizador p-TsOH. Las sales de

Capítulo 3: Síntesis de un Proceso de Biodiesel Materialmente Integrado

calcio que se forman deben ser separadas por centrifugación, y posiblemente el biodiesel debe tratarse con silicato de magnesio para bajar el calcio excesivo.

(b) La segunda manera es por adsorción de agua con un tamiz molecular de 4Å (10 wt% del aceite-grasa) que puede separarse fácilmente por filtración. En esta alternativa, el catalizador p-TsOH es neutralizado en el paso siguiente de transesterificación que usa un exceso de NaOH.

(c) El tercer método es por decantación de la fase más pesada que es el catalizador metanol-agua-ácido de la más liviana que es el aceite-biodiesel. Este método tiene un mayor costo pues incluye una destilación fraccionaria del metanol en la fase pesada para reciclarlo al medio de reacción.

Los tres métodos dan prácticamente los mismos rendimientos de aceite-grasa con un índice de acidez aceptable para la transesterificación. El resto del proceso es similar al proceso catalizado básico y no procedemos a describirlo.

En conclusión, el listado de procesos disponibles que tenemos es:

- Proceso de transesterificación catalizado básico para aceite virgen.
- Proceso de esterificación y transesterificación catalizado ácido para aceite usado.
- Proceso con pretratamiento de esterificación catalizado ácido y luego transesterificación catalizado básico para aceite usado.
- Proceso con pretratamiento de desgomado con ácido ortofosfórico, y esterificación catalizado ácido y luego transesterificación catalizado básico, para grasas animales y aceites vegetales.

3.3.2. Nivel 1.3: Información de Plantas Existentes en el Parque Industrial

En el Parque agroindustrial donde queremos acoplar la producción de Biodiesel tenemos los siguientes procesos existentes:

- Alcoholera (Bioetanol anhidro para combustible automotor)
- Aceiteras (soja, girasol) con refinería
- Desmotadora de algodón

Capítulo 3: Síntesis de un Proceso de Biodiesel Materialmente Integrado

- Aceitera de algodón
- Hilandería
- Frigorífico de aves
- Frigorífico bovino
- Planta de balanceado para bovinos y aves (pollos)
- Feed lots

También se está considerando la posibilidad de incorporar una planta alcoholera a partir de glicerina. Esta tecnología todavía está en etapa de evaluación, pero en el caso de concretarse su implementación, respondería muy bien a la pregunta: ¿Qué hacer con la glicerina?

Como todos estos procesos son bien conocidos, solo describimos el de refinado de aceite a modo de ilustrar lo que nos interesa conocer de estos procesos.

Descripción del Proceso de Refinado de Aceite de Soja

Desgomado

El objetivo es eliminar los fosfátidos (fosfoglicéridos: lecitinas y cefalinas) y otros glicolípidos, que se extraen de las semillas disueltas con el aceite y están presentes en un 2,5 – 3,5 %. Este proceso es importante debido a que provocan que los triglicéridos se alteren con mayor facilidad, adquieran sabores y olores desagradable; decanten en los tanques de almacenamiento, tengan mayor susceptibilidad a la oxidación y formen de espumas durante el calentamiento.

El proceso consiste en tratar el aceite con agua o vapor, para que los fosfátidos (hidratables) se hidraten y precipiten, al hacerse insolubles en la fase grasa. Se realiza en tanques agitados y se incorpora agua (2% v/v) a una temperatura de 70°C. Luego el aceite pasa a una centrifuga de gran velocidad, en la que se separan las gomas junto con el agua en exceso.

Los fosfátidos son deshidratados y contienen entre otros lípidos e impurezas, lecitinas. Puede ser tratado con peróxidos para obtener productos más claros. Las lecitinas obtenidas tienen valor comercial y se emplean en diversas industrias de alimentación.

Capítulo 3: Síntesis de un Proceso de Biodiesel Materialmente Integrado

Neutralización

Es el proceso por el cual se eliminan ácidos grasos libres, clorofila, agentes colorantes, monoacilglicéridos y fosfátidos (gomas no hidratables) que pudieron haber quedado después del desgomado.

Se hace añadiendo al aceite una solución de soda cáustica al 14-18%, en la proporción estequiométrica deducida de una valoración previa. Esta operación se lleva a cabo en tanque agitado y calefacción con vapor. La lejía se añade lentamente y se forma una emulsión en el aceite que luego se rompe. La emulsión, conforme aumenta la temperatura, se une en forma de pasta. La mezcla pasa a una separación centrífuga.

En la operación se producen pérdidas por saponificación. El aceite centrifugado retiene residuos de jabón y debe someterse a un lavado donde se agrega un 4 % de agua. Luego se centrifuga separándose el aceite de jabones y agua de lavado con algunas pérdidas. El aceite obtenido debe ser secado al vacío para retirar la humedad restante.

La neutralización de aceites con más de 12% de ácidos grasos libres es complicada, porque la abundante pasta formada es difícil de separar y las pérdidas son grandes. El proceso para la neutralización en estas condiciones es una destilación a vacío elevado. Este procedimiento se basa en que los ácidos grasos libres pueden destilarse a un vacío elevado. Para eliminar la totalidad de los ácidos grasos, sin deteriorar el aceite, se utiliza un vacío de hasta 1 mmHg y calentándolo a una temperatura de 180-240°C. Los aceites bien neutralizados contienen menos de 0.1% de ácidos grasos libres.

Decoloración (Blanqueo)

El aceite neutro y lavado se decolora añadiendo tierras adsorbentes (arcillosa o silíceas). Las arcillas son tratadas con ácido clorhídrico o sulfúrico diluido. El aceite y la tierra se agitan, a temperaturas máximas de 100°C. A veces se utilizan mezclas de tierras y carbón activado (5-10%) para obtener mejores resultados. La clorofila se fija bien a las arcillas y los carotenoides oxhidrilados son absorbidos por las tierras neutras y básicas. La cantidad de tierra necesaria

Capítulo 3: Síntesis de un Proceso de Biodiesel Materialmente Integrado

depende de la cantidad de color del aceite y del grado de decoloración que se quiera obtener. El aceite decolorado se filtra mediante filtro prensa y la tierra usada se desecha. El color de los aceites disminuye considerablemente.

Desodorización

El aceite decolorado se desodoriza para retirar sabores, olores, aldehídos, cetonas, alcoholes y ácidos grasos residuales. En los desodorizadores continuos el aceite cae en lámina delgada dentro de columnas de contacto en contracorriente con vapor de agua a vacío y una temperatura de 230-240 °C. Las sustancias volátiles son arrastradas, dejando al aceite libre de olores y con sabor suave. Hay que evitar todo contacto con el oxígeno, pues produce oxidaciones indeseables; el vapor que se utiliza debe estar desaireado, no debe haber entradas de aire y el vacío debe ser muy elevado. A veces se añaden secuestradores (ésteres de ácido cítrico) para impedir la acción catalítica de los iones metálicos. En la operación se destruyen también los peróxidos. Esta operación genera un residuo de alrededor del 0,1 % del peso del aceite tratado, con una composición aproximada de 35 % ácidos grasos libres, 35 % triglicéridos, 10 % tocoferoles, 5 % esteroides y 15 % ésteres.

Winterización (hibernación o desmargarinización)

Los aceites con un índice de yodo (IY) de aprox. 105 contienen glicéridos de puntos de fusión lo suficientemente altos como para depositarse en forma de cristales sólidos cuando se mantienen a temperaturas moderadamente bajas. Esto perjudica las propiedades del aceite. El aceite de mesa debe mantenerse claro y brillante sin enturbiarse o solidificarse a temperaturas de refrigeración. Para lograrlo es necesario precipitar previamente los componentes de punto de fusión altos, y luego separarlos por filtración. La mayor dificultad del proceso reside en conseguir el crecimiento de los cristales del glicérido de forma que al separarlos, retenga la menor cantidad posible de aceite líquido. Por esto, conviene que durante el proceso se formen cristales grandes, bajando lentamente la temperatura. Algunos aceites contienen una cantidad considerable de sustancias cristalizables.

La precipitación se hace en grandes tanques enfriados con serpentines a 5 °C. Una vez que se forman los cristales se filtra para retirar los cebos y las ceras. La masa separada se conoce como

estearina. Las grasas de punto de fusión alto retiradas pueden utilizarse en la elaboración de otros productos alimenticios.

3.4. Nivel 2: Selección del Proceso Considerando su Integración con las Fuentes y Sumideros más Relevantes

3.4.1. Nivel 2.1: Identificación de Fuentes-Sumideros

Los procesos son analizados buscando oportunidades de integración. Analizamos las entradas y salidas de los procesos y las operaciones con sus respectivos componentes y concentraciones. De esta manera identificamos que corrientes contienen componentes similares que pueden ser utilizadas para alimentar otras operaciones del mismo u otro proceso. Aquí vemos que tenemos una gran cantidad de componentes en común, y que estos componentes, son salidas en algunas operaciones y procesos, mientras son entradas en otros. Las materias primas candidatas para producir Biodiesel son una corriente de aceite pretratado proveniente de la refinería, las corrientes grasas residuales de la misma y otras plantas, con diferentes contenidos de ácidos grasos libres. El Biodiesel producido puede ser vendido a compañías petroleras o al parque de maquinaria agrícola local. El glicerol obtenido como subproducto puede ser vendido como glicerina después de una purificación, ser quemado como combustible en calderas especialmente diseñadas para tal fin, fermentado a etanol o usado en la formulación de alimento para ganado y pollos. Se consideran las siguientes fuentes, sumideros y recursos frescos:

Fuentes:

- Gomas residuales de las aceiteras
- Residuo de desodorización de las aceiteras
- Margarina de las aceiteras
- Glicerina-H₂O del proceso de Biodiesel
- Residuos grasos bovinos de frigorífico
- Residuos grasos aviares de frigorífico

Capítulo 3: Síntesis de un Proceso de Biodiesel Materialmente Integrado

- Residuos sólidos (burlanda) de la planta de Bioetanol

Sumideros:

- Transesterificación con catálisis alcalina
- Transesterificación con catálisis ácida
- Planta de balanceado para bovinos y aves
- Compañías petroleras
- Parque de maquinaria agrícola local
- Planta de bioetanol de caña de azúcar
- Proceso de fermentación de la glicerina a Bioetanol

Recursos Frescos:

- Aceite de soja,
- Metanol,
- NaOH,
- Ácido P-toluensulfónico,
- SO₄H₂,
- H₃PO₄,
- Expeller,
- Cascarilla

Operadores:

- Pretratamiento de esterificación de aceites ácidos y grasas
- Procesamiento de residuo de Desodorización para separar los ácidos grasos libres

La **Figura 3.3.a** muestra una representación más general del problema en la que se observan sólo algunos de los procesos existentes en el ambiente industrial, esquematizados con sus respectivas fuentes y sumideros. También se muestran todas las alternativas disponibles de nuevos procesos.

Capítulo 3: Síntesis de un Proceso de Biodiesel Materialmente Integrado

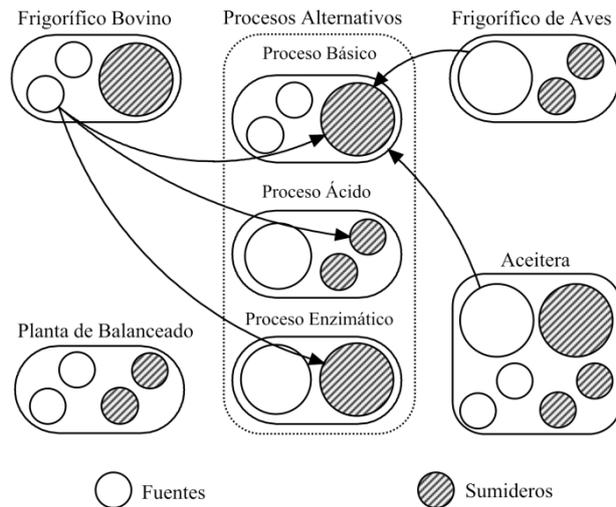


Figura 3.3. (a) Esquema de la Formulación del Problema Global.

Las flechas representan posibles conexiones entre fuentes y sumideros, pero sólo unas pocas son dibujadas. Algunas de estas conexiones requieren un operador, aunque los operadores no son dibujados para no sobrecargar el esquema.

3.4.2. Nivel 2.2: Análisis y Preselección de Procesos Alternativos

En el Nivel 1.3 hemos descrito los diferentes procesos, sus ventajas y desventajas. En conclusión tenemos que la catálisis alcalina es muy sensible a la concentración de ácidos grasos libres, no así la catálisis ácida que es indiferente a la misma. La catálisis alcalina requiere un tiempo de reacción mucho menor que la catálisis ácida y para la misma pueden usarse materiales comunes como acero al carbono y plásticos. Para catálisis ácida deben usarse acero inoxidable y plásticos más resistentes. Ningún biodiesel en el mercado es producido con este medio a partir de aceites de buena calidad. A su vez en el proceso alcalino pueden usarse diferentes catalizadores y alcoholes. El alcohol más conveniente es el metanol, ya que es más económico y se lo puede adquirir sin contenido de agua, que no es deseada en el medio donde se produce la transesterificación. Como catalizadores es común el uso de hidróxido de potasio (KOH) e hidróxido de sodio (NaOH). El hidróxido de sodio es más económico y por eso es el que más se usa. Se advierte que la opción más conveniente para el aceite de refinería es la catálisis alcalina usando hidróxido de sodio, pero ésta no nos da la posibilidad de aprovechar las grasas animales y aceites usados disponibles en el parque industrial.

Capítulo 3: Síntesis de un Proceso de Biodiesel Materialmente Integrado

Si bien el volumen de grasas animales y aceite usado es muy inferior al de aceite crudo y refinado del que disponemos, sería muy importante poder aprovecharlo, ya que de otra forma estos terminan en el drenaje o en una planta de tratamiento de efluentes. De poder aprovecharlos, estaríamos reduciendo el impacto ambiental y aprovechando una materia prima económica. Para aprovechar estos residuos, se considera como alternativa utilizar el proceso ácido, pero deben implementarse no sólo el reactor sino también las separaciones en forma independiente del proceso alcalino. Otra opción considerada es utilizar un pretratamiento de desgomado y esterificación para este pequeño volumen de materia prima y una vez reducida su acidez enviarlo al reactor principal del proceso alcalino. Analizando el pretratamiento de esta última opción, optamos por el desgomado con ácido ortofosfórico y esterificación con p-toluensulfónico. Luego, de los métodos de separación elegimos el (c) ya que no genera residuos y es factible una recuperación del ácido p-toluensulfónico (p-TsOH). La **Figura 3.3.b** esquematiza que el proceso alternativo enzimático también ha sido eliminado en este nivel.

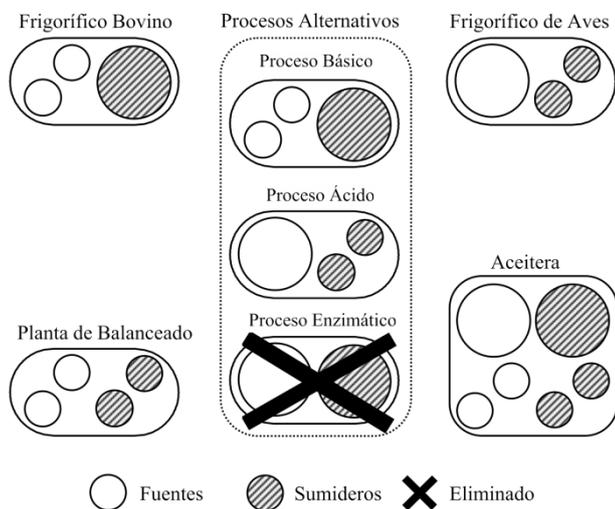


Figura 3.3. (b) Procesos Alternativos Preseleccionados.

3.4.3. Nivel 2.3: Selección del Proceso Óptimo a Través de Programación Matemática

En este nivel, de todas las fuentes y sumideros que identificamos, sólo utilizamos los más abundantes. Además listamos los recursos frescos cuyo consumo se está intentando minimizar y los componentes que son contaminantes en algunas corrientes. Con lo cual nos quedaría:

Fuentes internas (i):

- Gomas
- Cebos
- Glicerina-H₂O

Fuentes externas (e):

- Grasa animal Vacuna

Sumideros (j):

- Transesterificación básica (proceso alcalino)
- Transesterificación ácida (proceso ácido)
- Bioetanol de glicerina
- Planta de balanceado para bovinos y aves

Recursos Frescos (r):

- Aceite
- Metanol
- NaOH
- Ácido orgánico
- Expeller
- Cascarilla

Contaminantes presentes (k):

- Ácidos grasos libres

Capítulo 3: Síntesis de un Proceso de Biodiesel Materialmente Integrado

- Agua
- NaOH
- Ácidos

Operadores:

- Pretratamiento de esterificación

La **Figura 3.3.c** esquematiza el problema reducido en este nivel a ser resuelto por medio de programación matemática.

Dentro de las corrientes significativas, tenemos las fuentes de cebos y grasas animales, y para poder aprovecharlas en el proceso básico, consideramos un Operador que realiza operaciones de pretratamiento (descriptas en el nivel 1.3) a dichas fuentes. Este Operador es muy versátil y puede recibir como entrada aceite crudo, aceite refinado, aceite usado, grasas animales e incluso un porcentaje de agua. A su vez, se comporta como un sumidero para estas fuentes, mientras que se lo considera como una fuente de aceites y grasas pretratados. De esta forma, vemos como al introducir Operadores, tenemos más posibilidades de integración generando una mayor cantidad de Fuentes y Sumideros. Teniendo ya seleccionadas las fuentes-sumideros más significativas, implementamos como procesos alternativos los procesos básico y ácido, mientras que al Pretratamiento lo implementamos como Operador. El modelo matemático descrito anteriormente en la sección 2.3 es implementado en este nivel y el diagrama en la **Figura 3.4** esquematiza el modelo considerando

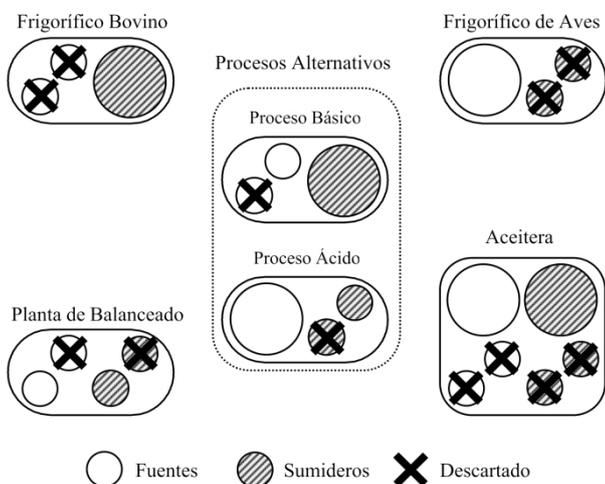


Figura 3.3. (c) Problema Reducido a Ser Resuelto Mediante Programación.

Capítulo 3: Síntesis de un Proceso de Biodiesel Materialmente Integrado

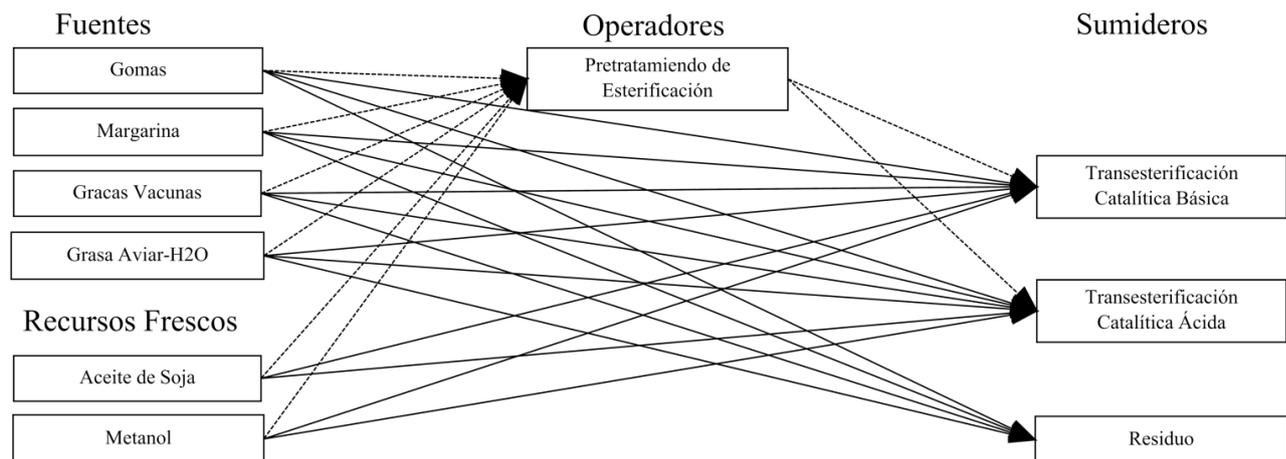


Figure 3.4. Esquema del modelo matemático.

algunas fuentes, sumideros y operadores del caso del Biodiesel.

La programación matemática de este problema se realizó en el lenguaje GAMS y se tomaron como datos de entrada los que se presentan en la **Tabla 3.1**.

Tabla 3.1. Fuentes, Sumideros, Recursos Frescos y Operadores

Componente	Denominación	Caudal (ltrs./hr.)	Precio Comp/Acond (US\$/ltrs.)	Precio Venta (US\$/ltrs.)	Costo Desecho (US\$/ltrs.)
FUENTES INTERNAS					
Gomas	Wi1	328,125	0,20	0,20	1,00
Cebos	Wi2	468,75	0,80	0,80	1,00
Glicerina-H2O	Wi3	831	0,10	0,10	1,00
Residuo Desodorización	Wi4	~6,187	0,00	0,00	1,00
Pretratamiento (salida)	O1	~758,6	0,00	0,00	
Tocoferoles Recuperados	O21	0-4,02	0,00	0,75	
Ac. Grasos Recuperados	O22	0-2,17	0,00	0,00	
FUENTES EXTERNAS					
Grasas animales	We1	250,00	0,50		
Grasas animales-H2O	We2	50,00	0,25		
Burlanda	We3	1000,00	0,10		
RECURSOS FRESCOS					
Aceite	Fr1		0,88		
Metanol	Fr2		0,2868		
NaOH	Fr3		0,617		
Ácido Orgánico	Fr4		3,00		
SO4H2	Fr5		3,00		
Expeller	Fr6		0,20		
Cascarilla	Fr7		0,15		
SUMIDEROS					

Capítulo 3: Síntesis de un Proceso de Biodiesel Materialmente Integrado

Transesterificación básica	G1	9450,00			
Transesterificación ácida	G2	9459,00			
Etanol de glicerina	G3	500,00			
Balanceado	G4	1500,00			
OPERADORES					
Pretratamiento Esterificación	O1	1000,00			
Recuperación Desodorización	O2	~6,187			

La **Tabla 3.2** ilustra los tres tipos diferentes de restricciones impuestas al sumidero G1, el reactor de transesterificación con catálisis alcalina. La primera fila muestra los flujos de todas las fuentes y recursos frescos que alimentan a este sumidero. El balance global considera la suma de los flujos en la corriente que sale del operador de esterificación $WiO1$, las grasas animales bovinas $We1$ y el recurso fresco de aceite virgen $Fr1$. El contenido de aceite está restringido a ser igual al 75 % del flujo total G1. Las otras fuentes y los recursos frescos no son admitidos en este sumidero y sus flujos están puestos en cero.

El balance por componentes para el aceite muestra que sólo las corrientes $WiO1$, $We1$ y $Fr1$ contienen este componente, en las proporciones mostradas. Las demás las fuentes y los recursos frescos no contribuyen al balance y sus flujos están puestos en cero.

El balance para contaminantes de ácidos grasos libres muestra que sólo la corriente $We1$ contiene este contaminante, y está restringido a ser igual o menos del 0.5 % del flujo total G1. Ninguna de las otras corrientes contribuye en ácidos grasos.

Tabla 3.2. Resumen de las Diferentes Restricciones

Sumidero	Signo	Fuentes y Recursos Frescos											
		Wi1	Wi2	Wi3	WiO1	We1	Fr1	Fr2	Fr3	Fr4	Fr5	Fr6	Fr7
Global Balance													
G1(9450)	\geq	0	0	0	$WiO1$	$We1$	$Fr1$	$Fr2$	$Fr3$	0	0	0	0
Balance por componente													
Oil (7168,77)	=	0	0	0	$WiO1*1$	$We1*0,85$	$Fr1*1$	0	0	0	0	0	0
Balance por contaminante													
Fatty Acid (47,25)	\geq	0	0	0	0	$We1*0,15$	0	0	0	0	0	0	0

Capítulo 3: Síntesis de un Proceso de Biodiesel Materialmente Integrado

De la **Tabla 3.3** a la **3.5** se presentan los resultados de la optimización de la asignación **Fuente-Sumidero**, y se los compara con el caso tradicional (sin integración).

Tabla 3.3. Fuentes Internas a Sumideros

		Sumideros						
		G1	G2	G3	G4	O1	Sell	Waste
		Optimización en el nivel 2.3						
Fuentes Internas	Wi1	0,00	0,00	0,00	328,13	0,00	0,00	0,00
	Wi2	0,00	0,00	0,00	0,00	468,75	0,00	0,00
	Wi3	0,00	0,00	500,00	331,00	0,00	0,00	0,00
	O1	758,60	0,00	0,00	0,00	0,00	No sell	No Waste
		Caso Tradicional						
Fuentes Internas	Wi1	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	328,13
	Wi2	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	468,75	0,00
	Wi3	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	831,00
	O1	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00

Tabla 3.4. Fuentes Externas a Sumideros

		Sumideros					
		G1	G2	G3	G4	O1	Buy
		Optimización en el nivel 2.3					
Fuentes Externas	We1	0,00	0,00	0,00	0,00	250,00	250,00
		Caso Tradicional					
Fuentes Externas	We1	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00

Tabla 3.5. Recursos Frescos a Sumideros

		Sumideros					
		G1	G2	G3	G4	O1	Buy
		Optimización en el nivel 2.3					
Recursos Frescos	Fr1	6410,17	0,00	0,00	0,00	77,35	6487,52
	Fr2	921,91	0,00	0,00	0,00	183,60	1105,51
	Fr3	73,71	0,00	0,00	0,00	0,00	73,71
	Fr4	0,00	0,00	0,00	0,00	7,80	7,80
	Fr5	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00

Capítulo 3: Síntesis de un Proceso de Biodiesel Materialmente Integrado

	Fr6	0,00	0,00	0,00	671,88	0,00	671,88
	Fr7	0,00	0,00	0,00	169,00	0,00	671,88
Caso Tradicional							
Recursos Frescos	Fr1	7168,77	0,00	0,00	0,00	0,00	7168,77
	Fr2	921,91	0,00	0,00	0,00	0,00	921,91
	Fr3	73,71	0,00	0,00	0,00	0,00	73,71
	Fr4	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	Fr5	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	Fr6	0,00	0,00	0,00	1000,00	0,00	1000,00
	Fr7	0,00	0,00	0,00	500,00	0,00	500,00

La solución óptima seleccionada fue el proceso alcalino alimentado por aceite de soja (de la refinería, luego del desgomado y neutralización) más los residuos grasos después del pretratamiento de esterificación y con el parque de maquinaria agrícola local como cliente. Las alternativas desechadas fueron el uso del proceso ácido alimentado tanto con aceite de soja como con residuos grasos, el proceso alcalino sin tratar los residuos grasos, y compañías petroleras como consumidores finales. Si sintetizáramos un proceso de la manera tradicional, en la cual sólo utilizaríamos la materia prima de la refinería de aceite, el costo total es de U\$S 59.426.056 / año, mientras que esta alternativa dio un costo de U\$S 51.489.855 / año, con lo cual se aprecia una reducción del 13,35 % en comparación con el diseño de procesos tradicional. Estos resultados obtenidos de la optimización fueron acordes a lo esperado.

3.5. Nivel 3: Completar la Integración de Materia con los Procesos

Restantes

El proceso ácido ya ha sido descartado y ahora se considera la integración del proceso seleccionado con los procesos existentes incluyendo todas las fuentes y sumideros disponibles, optimizando los flujos de las corrientes y la adopción de operadores.

3.5.1. Nivel 3.1: Integración Material del Proceso con el Ambiente

Este nivel es similar al nivel 2.3 en cuanto al modelo, la programación y optimización. La diferencia radica en que tenemos uno de los procesos alternativos y algunos Operadores ya seleccionados (es decir, ya adoptados) y realizamos la integración del proceso con todas las

Capítulo 3: Síntesis de un Proceso de Biodiesel Materialmente Integrado

corrientes existentes en el ambiente local. También consideramos nuevos Operadores para acondicionamiento de corrientes. Para ilustrar esto, se presentan brevemente las alternativas generadas al considerar otra de las fuentes externas añadidas en este nivel: el residuo de desodorización.

La refinería procesa 9375 kg de aceite por hora, del cual se obtiene un 0,066 % de residuo de desodorización que serían unos 6,187 kg/hr. La titulación de tocoferoles de este residuo es del 10,67 % cuando se refina aceite de soja y alrededor del 3,55 % cuando se trata aceite de girasol. Con una operación normal, el volumen de aceite de soja refinado es igual al de aceite de girasol, con lo que se toma un 50 % para cada uno. Esto nos da residuos de desodorización con titulación diferente según el aceite refinado. El valor en el mercado para este residuo (adquirido por una firma que produce un concentrado de tocoferoles) es de U\$S 500 por tonelada de producto obtenido con 50 % de acidez y 5 % de tocoferoles y se le adiciona U\$S 180 por cada 1 % más de tocoferoles. Con estas consideraciones, tenemos que el valor de venta por kg de residuo de desodorización es de U\$S 1,5383 cuando se refina aceite de soja y de U\$S 0,3550 cuando se trata de girasol. Hay que aclarar que la cantidad de tocoferoles en el residuo de desodorización debe ser como mínimo de 5 %, sino no es posible vender este residuo y el precio de venta mencionado corresponde a su valor como combustible para caldera. Por lo tanto, tenemos que podríamos vender directamente el residuo al procesar soja, pero no al procesar girasol. A su vez, como dichos residuos, independientemente de la cantidad de tocoferoles, están compuestos principalmente por ácidos grasos libres y aceite, podrían enviarse al Pretratamiento de esterificación ya seleccionado en el nivel 2.3. Por otro lado, para aprovechar estos residuos de desodorización en la formulación de alimento, hay que considerar un Operador para separarlos de los ácidos grasos libres y los volátiles (que producen el olor desagradable a rancidez), destilando los ácidos grasos libres y olores. Esto último deja un producto concentrado de tocoferoles en aceite. La concentración de tocoferoles alcanzada cuando se refina aceite de soja es de 18,00 % y de 6,39 % cuando se refina aceite de girasol. Los valores de mercado por tonelada de estos dos concentrados pasarían entonces a U\$S 2.840 y U\$S 750 respectivamente.

Capítulo 3: Síntesis de un Proceso de Biodiesel Materialmente Integrado

De esta forma vemos que al considerar un Operador de separación se nos genera un nuevo sumidero para los residuos de desodorización y dos fuentes, una de ácidos grasos libres, y otra de tocoferoles en aceite. De estas diversas alternativas para aprovechar este residuo, la más favorable es obtenida mediante la programación y optimización correspondiente. El análisis de costo del Operador necesario se hace en el anexo de costos y dicho valor es el considerado en la programación a la hora de decidir su incorporación o no. Ahora consideraremos el caso en que se refina aceite de girasol y no es posible vender este residuo. Más adelante consideraremos la otra opción.

Las fuentes y sumideros a considerar en este nivel serían:

Fuentes internas (i):

- Gomas
- Residuo desodorización (de Operador)
- Cebos
- Glicerina-H₂O
- Aceite Pretratado (de Operador ya seleccionado)

Fuentes externas (e):

- Grasa animal Vacuna
- Grasa animal Aviar
- Burlanda

Sumideros (j):

- Transesterificación básica
- Pretratamiento (Ya está seleccionado)
- Bioetanol de glicerina
- Planta de balanceado para bovinos y aves

Los datos considerados como entrada aquí fueron expuestos en el nivel 2.3. De la optimización en este nivel obtenemos los resultados presentados en las **Tablas 3.6** a la **3.8**.

Capítulo 3: Síntesis de un Proceso de Biodiesel Materialmente Integrado

Tabla 3.6. Fuentes Internas a Sumideros

		Sumideros						
		G1	G3	G4	O1	O2	Sell	Waste
		Optimización en el nivel 3.1						
Fuentes Internas	Wi1	0,00	0,00	328,13	0,00	0,00	0,00	0,00
	Wi2	0,00	0,00	0,00	468,75	0,00	0,00	0,00
	Wi3	0,00	500,00	331,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	Wi4	0,00	0,00	0,00	6,19	0,00	0,00	0,00
	O1	758,60	0,00	0,00	0,00	0,00	Do not_sell	No_Waste
	O21	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	No_Waste
	O22	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	Do not_sell	No_Waste
		Caso Tradicional						
		G1	G3	G4	O1	O2	Sell	Waste
Fuentes Internas	Wi1	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	328,13
	Wi2	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	468,75	0,00
	Wi3	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	831,00
	Wi4	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	6,19
	O1	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	O21	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	O22	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00

Tabla 3.7. Fuentes Externas a Sumideros

		Sumideros					
		G1	G3	G4	O1	O2	Buy
		Optimización en el nivel 3.1					
Fuentes Externas	We1	0,00	0,00	0,00	250,00	0,00	250,00
	We2	0,00	0,00	0,00	50,00	0,00	50,00
	We3	0,00	0,00	671,88	0,00	0,00	671,88
		Caso Tradicional					
		G1	G3	G4	O1	O2	Buy
Fuentes Externas	We1	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	We2	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	We3	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00

Tabla 3.8. Recursos Frescos a Sumideros

		Sumideros					
		G1	G3	G4	O1	O2	Buy
		Optimización en el nivel 3.1					
Recursos Frescos	Fr1	6410,17	0,00	0,00	31,76	0,00	6441,93
	Fr2	921,91	0,00	0,00	183,60	0,00	1105,51
	Fr3	73,71	0,00	0,00	0,00	0,00	73,71
	Fr4	0,00	0,00	0,00	7,80	0,00	7,80

Capítulo 3: Síntesis de un Proceso de Biodiesel Materialmente Integrado

	Fr6	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	Fr7	0,00	0,00	169,00	0,00	0,00	169,00
Caso Tradicional							
Recursos Frescos	Fr1	7168,77	0,00	0,00	0,00	0,00	7168,77
	Fr2	921,91	0,00	0,00	0,00	0,00	921,91
	Fr3	73,71	0,00	0,00	0,00	0,00	73,71
	Fr4	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	Fr6	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	Fr7	0,00	0,00	0,00	1000,00	0,00	1000,00

La Glicerina producida como subproducto se destina para formulación de alimento de ganado hasta alcanzar el flujo máximo admitido por este sumidero, y el resto se destina a la fermentación para producir Bioetanol. El residuo de desodorización es añadido a los residuos grasos alimentados al pretratamiento de esterificación y el operador para recuperar los tocoferoles no es adoptado. En este Nivel el Costo Total Anualizado se reduce un 1,32 % en comparación con el nivel anterior, y un 14,50 % comparado con el diseño de procesos tradicional.

3.5.2. Nivel 3.2: Integración Material Dentro del Nuevo Proceso

Ahora se resuelve el problema de la síntesis de MEN versus el diseño de operaciones de separación, descrito en la presentación de la metodología. Consideremos el reactor de transesterificación en medio alcalino. La operación óptima requiere un exceso de metanol y la presencia de NaOH como catalizador, estos componentes son necesarios para la reacción, pero indeseables luego de la reacción y deben ser recuperados o neutralizados (en el caso del álcali).

La metodología de Douglas realizaría la separación de estos componentes de la corriente de salida del reactor y luego los reciclaría nuevamente al reactor. Aplicando esa metodología a esta mezcla líquida, y ya que el metanol es mucho más volátil que los otros componentes, la primer recomendación de la heurística sería explorar una operación de separación flash. Después de notar que una operación flash recuperaría el metanol casi puro, pero dejaría una cantidad importante de este en la corriente líquida, la siguiente operación a explorar sería la destilación, y es realmente la opción adoptada por la mayor parte de los procesos industriales que a su vez también neutralizan el

Capítulo 3: Síntesis de un Proceso de Biodiesel Materialmente Integrado

álcali. No neutralizar el álcali y recuperarlo sería importante no sólo para reducir el consumo de este recurso fresco sino también evitar la generación de la sal, que es un residuo.

Por otra parte, teniendo como datos los flujos y las composiciones de las corrientes que entran y salen del reactor, el procedimiento de síntesis de MEN realizaría un intercambio de materia entre la corriente de salida del reactor y la corriente de entrada de aceite al reactor para recuperar el metanol. Con un intercambio de este tipo no sería posible recuperar todo el metanol de la corriente de salida del reactor. La recuperación adicional necesaria sería alcanzada a través de un intercambio con un MSA externo.

Siguiendo la propuesta por esta tesis fueron consideradas las dos alternativas para recuperar el metanol: sólo destilación y un intercambio a través de membranas entre la corriente de salida del reactor y la corriente de aceite que alimenta al reactor, separando el resto del metanol presente en la corriente de salida del reactor con una operación de destilación. Los modelos matemáticos short-cut utilizados en el algoritmo para la destilación y el intercambiador de membrana se encuentran en los **Apéndices B** y **C** respectivamente. Estas separaciones fueron implementadas como operadores alternativos y se esquematizan en las **Figuras 3.5.a** y **3.5.b**. En ambos casos, la destilación produjo una corriente de metanol de alta pureza reciclada al reactor y una pequeña fracción molar de metanol en la corriente de Biodiesel. Para el operador de destilación usamos un modelo Fenske-Underwood-Gilliland. Para el intercambiador de membrana (que actualmente, según nuestro conocimiento, todavía no está disponible en el mercado) usamos un modelo de diálisis cuya fuerza impulsora es la diferencia media logarítmica de concentración entre ambos lados de la membrana en un arreglo contracorriente, usando un valor para la permeabilidad de la membrana tomada de un sistema similar.

Capítulo 3: Síntesis de un Proceso de Biodiesel Materialmente Integrado

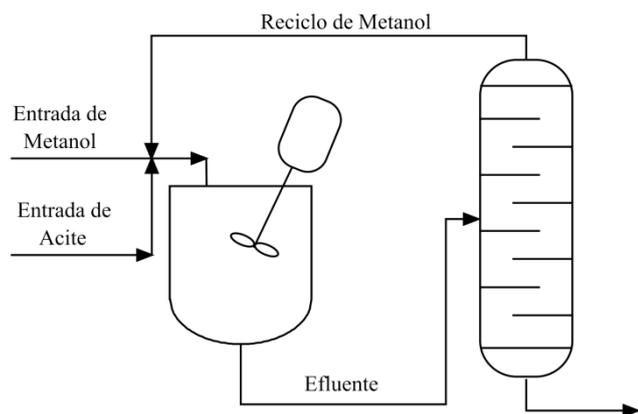


Figura 3.5. (a) Separación Tradicional.

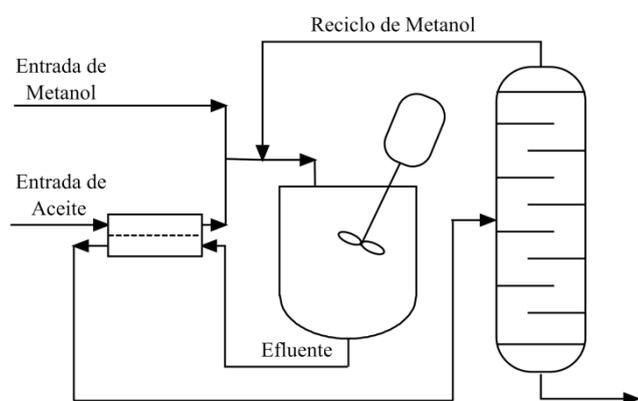


Figura 3.5. (b) Nuevo Operador de Separación.

Según los resultados obtenidos de la optimización, un sistema de intercambio de membranas seguido de destilación, resulta favorable frente a una destilación convencional solamente. El costo mínimo de separación se obtiene cuando se recupera 63 % con el equipo de membrana y el 37 % restante con una destilación convencional. Para el equipo de membranas obtuvimos superficies que caen dentro del rango ofrecido en el mercado; con un costo de equipo de membrana total anualizado de U\$S 60.876, mientras que para la torre de destilación obtuvimos U\$S 221.842. El costo total anualizado de esta alternativa es U\$S 282.718. Este costo es menor al obtenido al recuperar todo el metanol con una torre de destilación con un Costo Total Anualizado de U\$S 350.277. Por lo tanto la alternativa Membrana–Destilación es la más conveniente. Además esta alternativa puede recuperar parte del NaOH, por lo cual es aún más provechosa.

3.6. Nivel 4: Integración Energética de los Procesos

Al llegar a este punto, los niveles anteriores ya definieron todas las corrientes de proceso, y entonces ya está disponible la información necesaria para realizar este paso. Este nivel es el paso de integración de calor convencional en la metodología de Douglas. Como las metodologías de integración de calor son bien conocidas, no ilustramos este paso.

3.7. Análisis de Sensibilidad

Una de las ventajas de la metodología de integración propuesta, es la facilidad para identificar el óptimo de asignación Fuente-Sumidero cuando las condiciones del entorno cambian, no sólo por una modificación del valor o costo de las materias primas, fuentes, co-productos, servicios, equipos, sino también por una variación de la disponibilidad de los mismos. Al variar cualquiera de los parámetros mencionados, rápidamente se puede llegar a una nueva asignación que dé el nuevo óptimo de integración. Para ejemplificar esta característica, tomamos como ejemplo el aprovechamiento de los residuos de desodorización. En el nivel 3.1 vimos que tenemos diferentes residuos de desodorización, diferentes precios, y diferentes destinos para este residuo. Propusimos el uso de un Operador que separaba los tocoferoles de los ácidos grasos libres y olores, obteniendo nuevos valores para estas corrientes. Para el residuo de desodorización de girasol, obtuvimos que este Operador no fue adoptado y que el mejor destino era el pretratamiento de esterificación, para así poder aprovechar el aceite y ácidos grasos libres presentes en el mismo. Ahora si consideramos el uso del residuo de desodorización de aceite de soja y las nuevas corrientes con su valor correspondiente, obtenemos las asignaciones presentadas en las **Tablas 3.9** y **3.10**.

Tabla 3.9. Fuentes Internas a Sumideros

		Sumideros						
		G1	G3	G4	O1	O2	Sell	Waste
Fuentes Internas	Wi4	0,00	0,00	0,00	0,00	6,19	0,00	0,00
	O1	758,60	0,00	0,00	0,00	0,00	no_sell	No_Waste
	O21	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	4,02	No_Waste
	O22	0,00	0,00	0,00	2,17	0,00	no_sell	No_Waste

Tabla 3.10. Recursos Frescos a Sumideros

		Sumideros					
		G1	G3	G4	O1	O2	Buy
Recursos Frescos	Fr1	6410,17	0,00	0,00	34,85	0,00	6441,93

Observamos que en este caso, el Operador es adoptado. En las tablas se observa que el destino de las fuentes y la cantidad de necesaria de los recursos frescos han cambiado. Tenemos que los tocoferoles recuperados son vendidos, mientras que los ácidos grasos libres son enviados al pretratamiento de esterificación. También se observa que hay una variación de 4,02 kg/hr en el flujo de aceite virgen al pretratamiento. Esta nueva distribución de corrientes reduce los costos totales anualizados en U\$S 51.284 respecto al uso de aceite de girasol.

3.8. Conclusiones

Este capítulo presentó un procedimiento para la síntesis de un nuevo proceso a ser integrado a un ambiente industrial ya existente. El procedimiento toma como entrada la información sobre los procesos ya instalados, de modo que las decisiones requeridas para completar el diseño del nuevo proceso sean tomadas considerando este ambiente local. De esta manera, se concentra en aprovechar la disponibilidad de productos, subproductos y residuos de otros procesos en el ambiente local, los que podrían ser convenientemente importados al nuevo proceso; y a su vez, en la disponibilidad de productos, subproductos y residuos de nuestro proceso, que podrían ser convenientemente exportados al ambiente local.

El procedimiento primero decide entre las tecnologías alternativas para producir el nuevo producto, considerando la utilización de corrientes de salida del ambiente como materias primas para el nuevo proceso, y la conveniencia de vender nuestros productos o subproductos en el mercado local. El procedimiento también decide si este comercio de corrientes entre plantas debería ser hecho construyendo nuevas instalaciones de procesamiento para acondicionar estas corrientes.

Capítulo 3: Síntesis de un Proceso de Biodiesel Materialmente Integrado

Luego, el procedimiento realiza un refinamiento del diseño del proceso seleccionado, completando la integración a todas las fuentes y sumideros potenciales del ambiente (no sólo materias primas y productos más relevantes), y revisando la estructura de reciclaje del nuevo proceso y la selección de unidades de operación para realizar las separaciones.

El análisis de los resultados del proceso de Biodiesel estudiado muestra que tanto la performance económica como la medioambiental son significativamente mejoradas al tomar en cuenta el ambiente del parque industrial local donde se integró la nueva planta. También, como la planta integrada puede procesar múltiples entradas y suministrar alternativas a los consumidores finales, hay una gran oportunidad de adaptar su funcionamiento a condiciones cambiantes del mercado.

CAPÍTULO 4

Integración de Materia como Diseño Heurístico

CONTENIDO

- 4.1. Introducción
- 4.2. Diseño Conceptual vs Redes de Intercambio de Materia
- 4.3. Definición Del Problema
- 4.4. Generalidades del Transporte de Gases a Través de Membranas
- 4.5. Modelos Personalizados para el Intercambiador con Membranas

4.1. Introducción

Este capítulo se concentra en el estudio de las características generales de los procesos donde se puede aplicar el concepto de redes de intercambio de materia (MENS) como heurística y en las nuevas alternativas de proceso generadas al incluir este concepto en el nivel adecuado de la jerarquía de decisiones de Douglas.^{1,2} En el capítulo anterior este concepto se aplicó con éxito a un proceso de Biodiesel, esto generó la expectativa de que esa heurística fuese de validez general y la necesidad de verificarlo aplicándola en el diseño de otros procesos para constatar si genera alternativas distintas (y eventualmente mejores) a los procesos reportados en la literatura. El grado de avance al que se llegó en esta tesis fue aplicarla con éxito a los procesos HDA y de producción de Amoníaco, que tienen en común que el intercambiador de materia contracorriente necesario para realizar esta integración es un equipo de membrana de permeación de gases. Así, por una conveniencia en la presentación, en este capítulo se identifican las características generales de los

Capítulo 4: Integración de Materia como Diseño Heurístico

procesos donde es promisorio el uso del concepto de intercambio de materia en contra corriente, y particulariza con el caso de procesos en los que deben reciclarse gases.

A continuación hay una sección que sintetiza las generalidades y compara las metodologías de Douglas y MENs. Luego se presenta formalmente el problema tradicional al que intentamos aplicar el concepto de MEN y se explica la metodología propuesta para abordar este problema. Posteriormente, se describen las generalidades del transporte de materia a través de las membranas que permiten llevar a cabo el intercambio de materia en contracorriente y se presentan los conceptos generales de los modelos tradicionales y personalizados de separación de gases con membranas. En capítulos posteriores se abordan los procesos por separado, utilizando los conceptos y modelos generales presentados aquí.

4.2. Diseño Conceptual vs Redes de Intercambio de Materia

Cuando se diseña un nuevo proceso siguiendo la metodología jerárquica de Douglas^{1,2} se avanza en el diseño generando versiones más detalladas del proceso con un número creciente de bloques de proceso interconectados por corrientes (generando nuevas corrientes de proceso). El primer nivel de decisión trata la estructura "de entrada-salida" del flowsheet. Las materias primas, los productos finales y las rutas de procesamiento se definen en este nivel, dando la estructura global de componentes que entran y salen del proceso. El segundo nivel de decisión refina la alternativa de proceso ya seleccionada decidiendo la estructura de ciclos del flowsheet y selecciona las operaciones unitarias para realizar las separaciones. Esto es realizado siguiendo la heurística que recomienda las alternativas de ciclo y criterios para seleccionar las operaciones de separación. Finalmente, el procedimiento realiza una integración de calor entre las corrientes ya definidas del proceso.

Por otra parte, las técnicas de síntesis de MENs extrapolan el análisis pinch de integración de calor a redes de intercambio de materia,²⁶⁻²⁸ intercambiando materia entre las corrientes del proceso en un arreglo en contracorriente. Como en el caso de integración de calor, estas técnicas necesitan como información de entrada la lista de corrientes a ser integradas y sus concentraciones (en vez de

Capítulo 4: Integración de Materia como Diseño Heurístico

la temperatura como en integración de calor). De este modo, las metodologías de integración de calor y materia son aplicadas actualmente a procesos ya existentes, o en la última etapa de diseño del proceso una vez que todas las corrientes han sido generadas.

En este capítulo proponemos el uso de las técnicas de síntesis de MEN en una etapa anterior de la jerarquía de Douglas,^{1,2} cuando se decide la estructura de reciclaje del proceso. Esto puede ser hecho temprano en el proceso de síntesis: después de definir la reacción que por lo general requiere condiciones de operación con componentes en exceso, que deben ser removidos después. El concepto de síntesis de MEN puede ser usado como una regla heurística adicional: “explore la implementación de un intercambiador de materia entre las corrientes de salida y de entrada del reactor”. La exploración para generar nuevas alternativas se debe considerar en el nivel 2-3 de la jerarquía de Douglas,^{1,2} al sintetizar la estructura de reciclaje y sistema de separación. Se puede tratar de realizar esta integración material con absorbedores, strippers o con sistemas de membranas configurados para operar en contracorriente. Si esta integración material es posible, todo el esquema de separación y reciclaje subsiguiente debería ser de menor dimensión e incluso inexistente si se lograra una integración total entre la salida y entrada. En esto último, radica otra importante diferencia respecto al diseño tradicional de MEN, donde las cantidades de materia transferidas son mínimas y se considera que no afectan las condiciones de operación del proceso.

4.3. Definición del problema

Supongamos que tenemos un proceso donde se produce una reacción a media o alta presión entre un componente **A** y un componente **B**, ambos gaseosos, que reaccionan para formar un componente **C** (y eventualmente otros subproductos). Por lo general, uno de los componentes de entrada o reactivos (supongamos el componente **B**) está en exceso para acelerar la reacción y/o aumentar la conversión del reactivo limitante. Por lo tanto ese componente se encuentra en abundancia en la corriente de salida del reactor, junto con el producto (componente **C**) y pequeñas cantidades del componente **A** sin reaccionar si el avance de reacción no es total. Como regla general,² el avance de reacción nunca es mayor del 98%. Para poder reutilizarse el componente **B**, el mismo tiene que ser

Capítulo 4: Integración de Materia como Diseño Heurístico

separado del producto (componente **C**) y recirculado al reactor. Es en esta etapa del diseño que se decide la estructura de reciclo y sistema de separación del proceso. Cuando Douglas^{1,2} creó su metodología, los sistemas de recuperación con membranas no eran aún una tecnología madura, y por lo tanto no los incluye en la heurística. Actualmente, los sistemas de recuperación con membranas son muy utilizados y se los puede incluir en la metodología al sintetizar la estructura de reciclo y separación de un proceso. Al presente, los sistemas de recuperación de reactivos gaseosos que utilizan membranas como medio de separación, trabajan con una diferencia de presión considerable (30 bar o mayor) a través de las membranas.^{31,32} Lo más común es que aprovechen la presión disponible de la corriente rica en el componente a recuperar, obteniendo el componente en el permeado a baja presión. Este permeado para poder ser reciclado debe ser comprimido a la presión de la corriente de entrada al reactor (cercana a la de la corriente rica). En sistemas que no poseen la presión necesaria, toda la corriente rica debería ser comprimida, dando costos de compresión mucho mayores y haciendo menos atractiva la opción de utilizar membranas.

Para un proceso gaseoso como el descrito, la estructura del sistema de reciclo tradicional se muestra en la **Figura 4.1.a**. Se observa que se separa el componente **B** y luego se lo comprime a la presión de entrada de dicho componente, para poder enviarlo nuevamente al reactor, junto con el componente **B** fresco. En este sistema de recuperación y reciclo usualmente el principal costo de reciclo está dado por el compresor, y en menor medida por el equipo de separación.

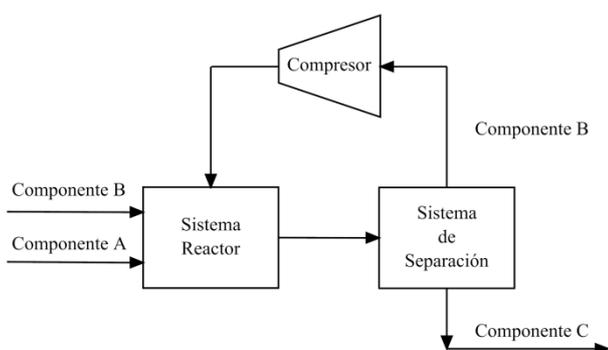


Figura 4.1. (a) Separación Tradicional por Membranas.

Capítulo 4: Integración de Materia como Diseño Heurístico

Con el concepto de MEN utilizado en el mismo nivel de la estructura de reciclo y sistema de separación de Douglas,^{1,2} utilizando un intercambiador de materia a contracorriente con membranas, podemos intercambiar entre la corriente rica de salida del reactor y una corriente pobre de entrada al reactor. Esta alternativa se muestra en la **Figura 4.1.b**. En este proceso ilustrativo tenemos que el componente **B** se encuentra a la salida del reactor a una presión parcial alta, mientras que en la corriente de alimentación del componente **A**, este está a una presión parcial que es igual a la presión total (en el caso de entrar puro al reactor). Por lo tanto la presión parcial del componente **B** en la corriente de entrada del componente **A** es nula, teniendo de esta manera un gradiente de presión considerable para el componente **B**. Podemos utilizar este gradiente para realizar un intercambio de materia que equivaldría a un reciclo directo entre la salida y la entrada del reactor.

Obviamente no podríamos intercambiar todo el componente **B**. En un caso límite solo podríamos intercambiar hasta que la presión parcial del componente **B** sea igual a ambos lados de la membrana. Para un caso real, sin que la superficie de intercambio crezca infinitamente, tenemos que mantener un cierto gradiente a través de la membrana para obtener un equipo de dimensiones aceptables. Para recuperar el resto del componente **B** se puede recurrir a una separación tradicional. Esto se muestra en la **Figura 4.1.c**. De esta manera, el costo del equipo de compresión es menor que si se debiera comprimir toda la corriente de reciclo (rica en el componente **B**) ya que se está manejando un volumen de gas menor.

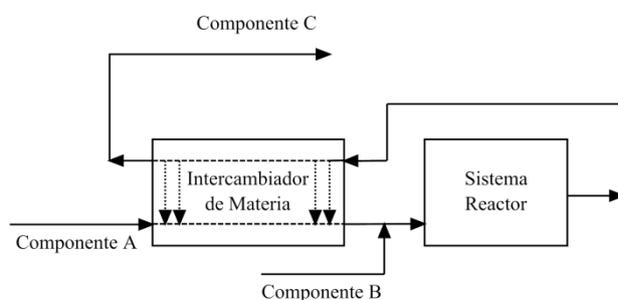


Figura 4.1. (b) Incorporación del Concepto de MEN en la Estructura de Reciclo y Sistema de Separación.

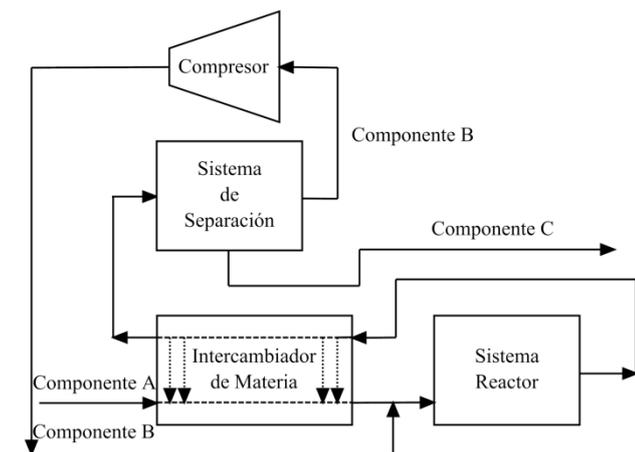


Figura 4.1. (c) Incorporación del Concepto de MEN en la Estructura de Reciclo y Sistema de Separación más Separación Tradicional.

Con un flowsheet de esta forma, se deberían optimizar las áreas de intercambio y el compresor de recirculación para dar un Costo Total Anualizado mínimo. Dependiendo del proceso esta metodología podrá recuperar y reciclar diferentes porcentajes del componente que se encuentre en exceso. Pero en todos los casos, el sistema de separación siguiente es de menor dimensión y con un costo menor.

4.4. Generalidades del Transporte de Gases a Través de Membranas

Para poder realizar una operación de transferencia a contracorriente en membranas como la que se describió, necesitamos que la transferencia de materia a través de la membrana sea dependiente de las condiciones de operación a cada lado de la membrana. En la literatura existen numerosas membranas que presentan esa característica, pero centramos nuestro análisis sólo en un grupo de membranas de zeolita, las cuales presentan un gran potencial para aplicaciones de separación.

Las membranas de zeolita combinan tamaño de los poros y selectividad de forma con las propiedades mecánicas, térmicas, químicas y la estabilidad inherentes necesarias para trabajar durante mucho tiempo en procesos de separación.³³ La distribución efectiva del tamaño del poro y su rendimiento en la separación, es intrínsecamente gobernada por la elección del tipo de zeolita. Las zeolitas tienen estructuras de marco inorgánicas cristalinas que tienen poros uniformes, con tamaños del orden molecular. Actualmente son empleadas para la separación de hidrógeno más de

Capítulo 4: Integración de Materia como Diseño Heurístico

14 estructuras de zeolita y compuestas, incluidas las MFI (Mordenite Framework Inverted) y CHA (Chabazite) entre otras. Normalmente se utiliza la estructura MFI debido a su tamaño de poro (5.5 Å) y la facilidad de preparación. Esta estructura incluye la silicalite-1 y ZSM-5 (Zeolite Socony Mobil-5). La estructura Silicalite-1 está formada por sílice pura mientras que en la ZSM-5 se sustituyen algunos átomos de silicio por átomos de aluminio. Las zeolitas de estructura CHA tiene un menor tamaño de poro (3.8 Å) y presentan selectividades mucho mayores que las de estructura MFI, aunque con menor permeabilidad. Las Zeolitas SAPO-34 ($\text{Si}_x\text{Al}_y\text{P}_z\text{O}_2$) son un ejemplo de la estructura CHA.

El mecanismo de transporte de materia a través de membranas de zeolita es un tema de debate en la actualidad. El mismo es cualitativamente concebido por un modelo de cinco pasos^{34,35} como se muestra en la **Figura 4.2**.

1. Adsorción de la fase de gaseosa a la superficie externa de la zeolita.
2. Transporte de materia de la superficie externa hacia el interior de los poros de la zeolita.
3. Difusión zeolítica intracrystalina.
4. Transporte de materia desde el interior de los poros de la zeolita hacia la superficie externa.
5. Desorción de la superficie externa de la zeolita a la fase de gaseosa.

Los pasos 1 y 5 dependen de las condiciones a ambos lados de la membrana. Para especies débilmente adsorbidas y a altas temperaturas, la adsorción en la superficie externa (que incluye las bocas de los poros) difícilmente ocurrirá, por lo que los pasos 1-2 y 4-5 pueden considerarse como procesos agrupados. Si la entrada ocurre directamente de la fase gaseosa, las moléculas tienen que

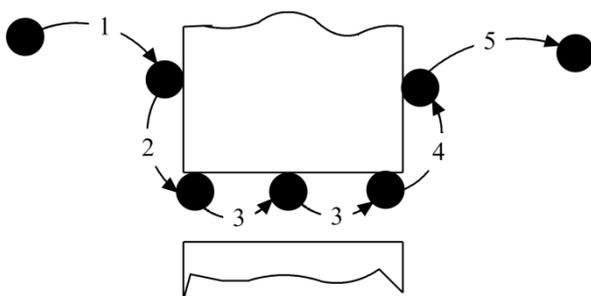


Figura 4.2. Modelo de Transporte a través de Zeolitas

Capítulo 4: Integración de Materia como Diseño Heurístico

moverse bajo el ángulo correcto o de otra manera serán dispersadas hacia atrás. En general, las moléculas voluminosas tienen mayor dificultad para entrar en los poros que las moléculas pequeñas.

La difusión zeolítica intracrystalina (el paso 3) a menudo es descrita como difusión configuracional. Las moléculas se mueven de un sitio de adsorción hacia otro sitio de adsorción en la estructura porosa de la zeolita. Con el aumento de temperatura, se aumenta la energía cinética de las moléculas, mientras la interacción con los sitios de adsorción permanece constante. Por encima de una temperatura dada no ocurrirá ninguna adsorción. Por consiguiente, puede ocurrir una transición de la difusión configuracional hacia una difusión parecida a la Knudsen, en la cual el transporte de materia es cinéticamente determinado.

En caso de zeolitas de tipo MFI y CHA se supone que las moléculas sólo pueden pasar de un lado al otro vía la intersección de dos poros. Si el diámetro cinético de una molécula es mayor que el diámetro del poro de la zeolita, la molécula no será capaz de entrar en el poro de zeolita y la membrana se comporta como un tamiz molecular.

El flujo de permeado puede ser predicho basado en un modelo de difusión-adsorción.^{34,35} En este modelo se hacen las siguientes hipótesis: (i) la difusión intracrystalina es el paso que determina la velocidad de transferencia (el paso 3), (ii) una adsorción de equilibrio ocurre en los poros de la zeolita en ambos lados de la membrana, (iii) el transporte de masas en los poros de la zeolita ocurre por la difusión configuracional y (iv) la influencia del material soporte de la membrana es despreciable. En este modelo la descripción del flujo permeado puede estar basada en la ley de Fick, o en Maxwell-Stefan (M-S), con la adsorción descrita por una expresión del tipo Langmuir.

Recientemente,^{36,37} se han realizado simulaciones moleculares dinámicas que agregan detalles al modelado del flujo de permeado. Independientemente de ello, una vez que la permeabilidad ha sido determinada para una dada condición de operación, se puede predecir el flujo de cada componente considerando como fuerza impulsora el gradiente de presión parcial a través de la membrana.

4.5. Modelos Personalizados para el Intercambiador con Membranas

En esta tesis utilizaremos Aspen Plus V7.2 para simular en estado estacionario el comportamiento de las diferentes alternativas de proceso. Pero Aspen Plus V7.2 no posee entre sus bloques de operaciones predeterminados (build-in) uno para realizar permeado de gases, aunque Aspen Custom Modeler V7.2 provee entre los ejemplos de módulos personalizados uno para realizar permeado de gases. Este módulo de ejemplo debe ser exportado para poder ser utilizado como bloque personalizado en Aspen Plus V7.2. Para exportar este módulo se necesita un compilador de C++ o FORTRAN instalado, testeado y configurado para ser ejecutado desde línea de comandos. Los modelos utilizados para permeación de gases a través de membranas en la separación tradicional no son aplicables para describir la operación que aquí se propone. Las dos principales diferencias son la configuración y sentido del flujo permeado:

- a) La configuración utilizada a contra corriente difiere de la tradicional, por lo tanto hay que agregar una entrada más a los módulos existentes.
- b) El flujo de permeado es modelado mediante un flujo total, compuesto de diferentes componentes que fluyen todos desde corriente arriba (retenido) hacia corriente abajo de la membrana (permeado). Estos componentes permean en diferente proporción según el coeficiente de permeabilidad y el gradiente de presión parcial para cada componente. Tanto los gradientes como los flujos son positivos desde corriente arriba a corriente abajo de la membrana. En nuestro caso, eso no es así ya que al intercambiar a contra corriente, podemos tener gradientes de presiones parciales negativos, los que producirán flujos permeados en sentido contrario. Por este motivo, el flujo de permeado debe ser modelado por cada componente en particular, y no como un flujo total con diferente fracción molar por cada componente.

En las **Figuras 4.3.a** y **4.3.b** se muestran los esquemas de los modelos utilizados en un módulo de permeado con flujo cruzado y en el módulo que necesitamos para describir el intercambio de materia en gases a contracorriente.

Capítulo 4: Integración de Materia como Diseño Heurístico

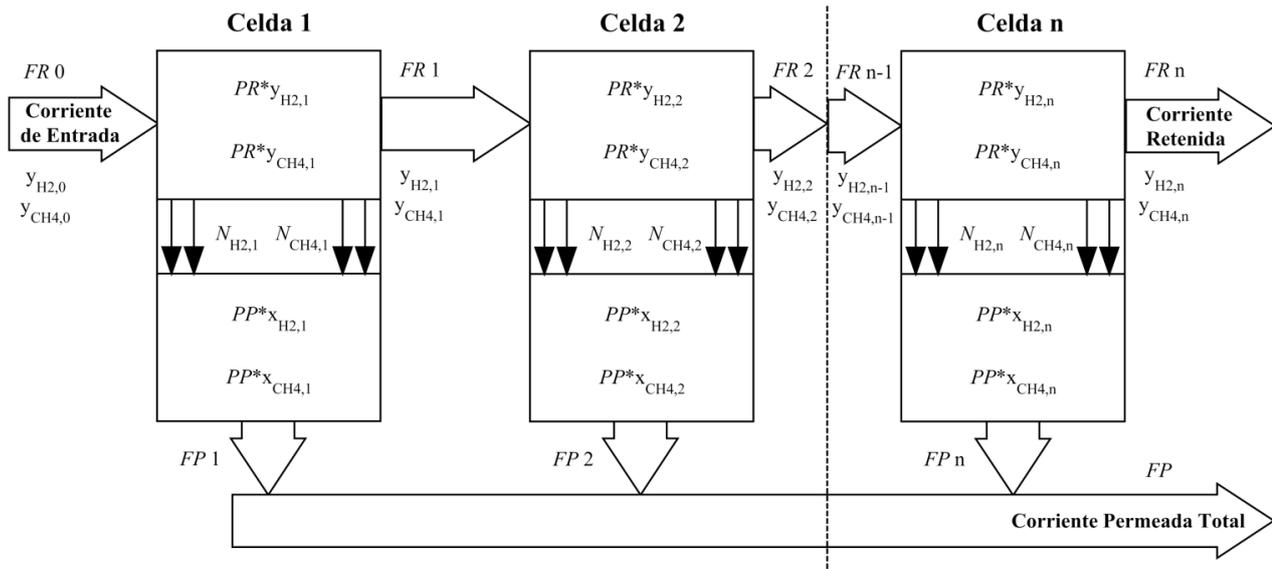


Figura 4.3. (a) Módulo de Permeado de Gases con Flujo Cruzado.

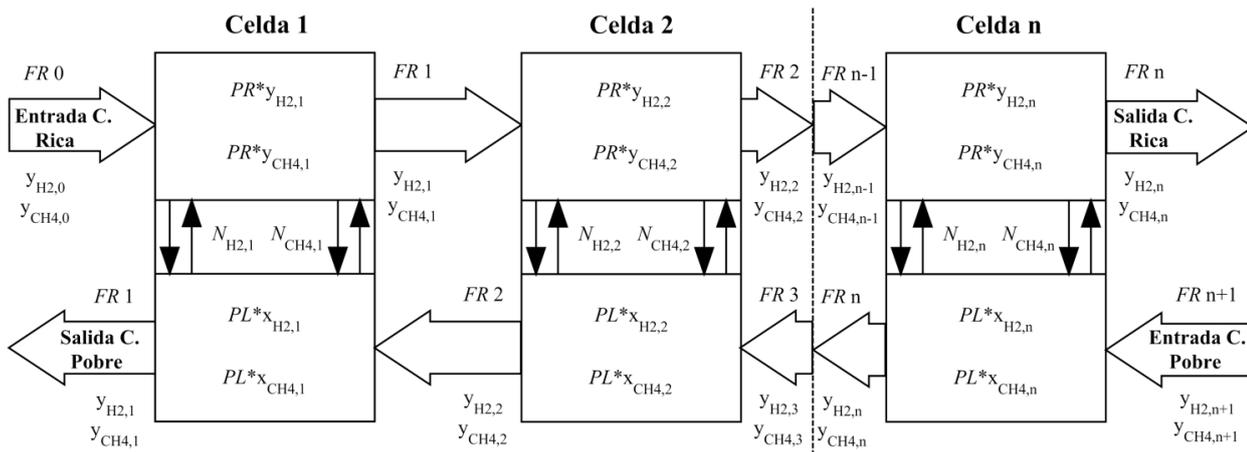


Figura 4.3. (b) Módulo de Intercambio de Materia en Gases a Contracorriente.

Teniendo en cuenta las consideraciones expuestas, las ecuaciones que modelan la operación de transferencia en cada celda n se muestran a continuación.

Para el flujo de cada componente en la corriente rica:

$$FR_{n-1} \cdot y_{c,n-1} = FR_n \cdot y_{c,n} + N_{c,n}$$

Para el flujo de cada componente en la corriente pobre:

$$FL_{n-1} \cdot x_{c,n-1} = FL_n \cdot x_{c,n} + N_{c,n}$$

Para el flujo de cada componente permeado:

Capítulo 4: Integración de Materia como Diseño Heurístico

$$N_{c,n} = A_n \cdot L_c \cdot (PR \cdot y_{c,n} - PL \cdot x_{c,n})$$

En estas ecuaciones FR_{n-1} y FR_n son los flujos (kmol/hr) de la corriente rica entrando y saliendo de cada celda n respectivamente. Mientras que $y_{c,n-1}$ e $y_{c,n}$ son las respectivas fracciones molares de cada componente entrando. $N_{c,n}$ representa el flujo (kmol/hr) permeado de cada componente en cada celda n . Para la corriente pobre tenemos que FL_{n-1} y FL_n son los flujos entrando y saliendo en cada celda n con sus respectivas fracciones molares $x_{c,n-1}$ y $x_{c,n}$. L_c representa la permeancia de cada componente. A_n es el área de membrana en m^2 de cada celda mientras PR y PL son las presiones totales en la corriente rica y pobre respectivamente.

Con estas ecuaciones implementamos un módulo en Aspen Custom Modeler 7.2 (ACM). Tomamos como punto de partida el ejemplo suministrado en ACM y lo modificamos para que realice la operación de transferencia de masa descripta. Compilamos y exportamos este módulo para poder usarlo como bloque en la librería “ACMModels” de Aspen Plus 7.2. En el **Apéndice E** se puede observar el script utilizado para este el módulo.

CAPÍTULO 5

Concepto de MEN como Heurística en el Proceso

HDA

CONTENIDO

- 5.1. Introducción
- 5.2. Descripción General del Proceso HDA
- 5.3. Alternativas del Proceso HDA Estudiadas
 - 5.3.1 El Flowsheet HDA de Douglas
 - 5.3.2 El Flowsheet HDA Estudiado por Bouton y Luyben
 - 5.3.3 El Flowsheet HDA Propuesto por Konda et al.
- 5.4. Análisis de Costos
- 5.5. Conclusiones

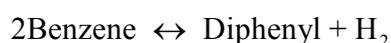
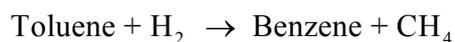
5.1 Introducción

En este capítulo utilizamos el conocido proceso de HDA (Hydrodealkilation) de Tolueno a Benceno para ejemplificar las nuevas alternativas generadas por la incorporación del concepto de redes de intercambio de materia como heurística en la estructura de reciclo y sistema de separación. Este proceso fue utilizado originalmente por Douglas^{1,2} para presentar su procedimiento jerárquico de decisión, y desde entonces ha sido muy estudiado utilizándose para explicar la metodología de diseño conceptual, por lo que se considera esencial su utilización para ejemplificar la utilización del concepto de MENs como heurística. Para construir los flowsheet y evaluar en estado estacionario

las alternativas generadas por la inclusión del concepto de MENs como heurística utilizamos Aspen Plus V7.2 con Peng-Robinson para modelar las propiedades físicas (physical property models en Aspen Plus).

5.2 Descripción General del Proceso HDA

El proceso de HDA tradicional es bien conocido y ha sido objeto de muchos estudios en lo que respecta a síntesis y optimización de procesos,³⁸⁻⁴¹ arribando a diferentes y muy variados resultados según los criterios utilizados por diversos autores. El proceso tradicional diseñado por Douglas^{1,2} tiene un avance de reacción del 70-75%. En la **Figura 5.1** se muestra un flowsheet de este proceso antes de realizarse la integración de calor, la cual es el último nivel de la Jerarquía de Douglas.^{1,2} En la **Tabla 5.1** se presentan las corrientes más importantes para una producción de benceno de 125 kmol/hr. Las reacciones de interés son:



La reacción homogénea toma lugar en el rango de 621 °C a 667 °C (por debajo la velocidad de reacción es muy baja y por encima toman importancia reacciones de hydrocracking) y a una presión alrededor de 35 atm. Un exceso de hidrógeno de 5:1 como mínimo es necesario para prevenir el quemado (coking) en el reactor a alta temperatura. El efluente de gas proveniente del reactor rápidamente debe ser sofocado (quenched) a 621 °C para prevenir el quemado en el intercambiador de calor siguiente. Las corrientes frescas de tolueno e hidrógeno son calentadas y mezcladas con las corrientes de reciclo de tolueno e hidrógeno antes de ser alimentadas al reactor. La corriente de salida del reactor contiene hidrógeno, metano, benceno, tolueno y difenilo. La mayor cantidad de hidrógeno y metano se separa de los aromáticos usando un condensador parcial, entonces mediante una separación flash se separan los gases livianos. El hidrógeno y metano producidos en la separación flash se reciclan luego de purgar una parte de esta corriente para evitar la acumulación de metano (que es una impureza de la alimentación de hidrógeno y también producido por la

Capítulo 5: Concepto de MEN como Heurística en el Proceso HDA

reacción) en el proceso. Una parte del líquido de la separación flash es usado para sofocar y enfriar los gases calientes provenientes del reactor. El líquido restante va al hacia el tren de destilación. No todo el hidrógeno y metano pueden ser separados mediante la operación flash, por lo tanto, para remover el resto se utiliza una columna de destilación (estabilizador). Luego el benceno es separado en una segunda columna de destilación, quedando la separación del tolueno y difenilo en una tercera columna.

Konda et al.⁴⁰ propusieron diferentes alternativas que utilizan separación con membranas en este proceso y determinaron la configuración óptima. Las alternativas propuestas que incluyen separación con membranas son:

- a) Colocación de un sistema de membranas (membrane unit or membrane system) en la purga de gas. Esta alternativa no modifica las condiciones de operación del proceso. El beneficio es una reducción del hidrógeno fresco por el hidrógeno recuperado. Esta alternativa es extensamente estudiada por Bouton y Luyben³⁸ y es mostrada en la **Figura 5.2** En la **Tabla 5.2** se presentan los valores correspondientes a la simulación en estado estacionario.
- b) Colocación de un sistema de membranas en la corriente gaseosa principal (proveniente del separador liquido-gas). Esta alternativa es recomendada por Konda et al.,⁴⁰ aunque el diseño del reactor tiene que ser modificado. Al quedar la corriente de recicló prácticamente libre de metano (que actuaba como volante térmico), el reactor convencional se excede de temperatura quemando los compuestos aromáticos. Por lo tanto utilizan dos reactores adiabáticos en serie, con una refrigeración intermedia. No proveen un flowsheet detallado de esta alternativa y describen solo las características más significativas centrándose en la operación del equipo de membranas. Tomando esta información implementamos el correspondiente flowsheet y simulamos para obtener los datos faltantes. Pero por simplicidad para realizar comparaciones (entre entrada y salida del reactor) y debido a que no nos detenemos a estudiar la reacción, utilizamos un sólo reactor no adiabático que respeta las temperaturas de entrada y salida de la reacción. Esta alternativa es mostrada en la

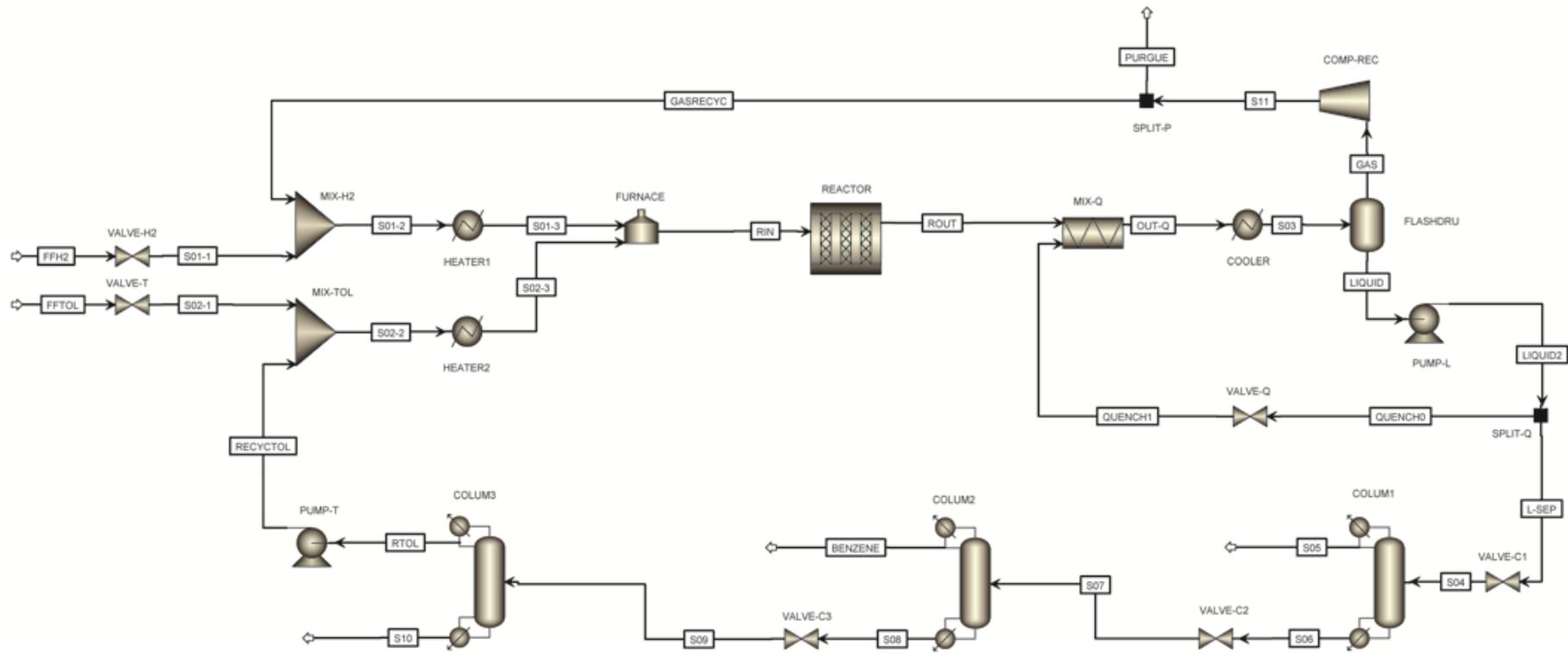


Figura 5.1. Flowsheet HDA de Douglas.

Tabla 5.1. Valores de las Corrientes en el Flowsheet HDA de Douglas

	Temperatura (°C)	Presión (bar)	Flujo Molar (kmol/hr)						Composición (fracción molar)				
			H2	CH4	BENCENO	TOLUENO	DIFENILO	Total	H2	CH4	BENCENO	TOLUENO	DIFENILO
FFH2	30,00	43,06	225,27	6,97	0,00	0,00	0,00	232,24	0,9700	0,0300	0,0000	0,0000	0,0000
FFTOL	30,00	43,06	0,00	0,00	0,00	134,98	0,00	134,98	0,0000	0,0000	0,0000	10,000	0,0000
RECYCTOL	146,70	41,80	0,00	0,00	0,42	31,02	0,06	31,50	0,0000	0,0000	0,0130	0,9850	0,0020
RIN	621,10	36,68	906,20	986,78	20,39	167,78	0,06	2081,21	0,4350	0,4740	0,0100	0,0810	0,0000
ROUT	667,80	36,68	774,90	1121,42	148,36	33,14	3,40	2081,21	0,3720	0,5390	0,0710	0,0160	0,0020
OUT-Q	621,50	35,57	775,14	1123,77	187,99	42,96	4,47	2134,33	0,3630	0,5270	0,0880	0,0200	0,0020
LIQUID	48,90	33,44	1,00	9,83	165,28	40,94	4,47	221,52	0,0050	0,0440	0,7460	0,1850	0,0200
L-SEP	49,40	38,91	0,76	7,48	125,65	31,12	3,40	168,40	0,0050	0,0440	0,7460	0,1850	0,0200
GAS	48,90	33,44	774,14	1113,93	22,71	2,03	0,00	1912,81	0,4050	0,5820	0,0120	0,0010	0,0000
PURGUE	73,80	41,85	93,21	134,13	2,73	0,24	0,00	230,31	0,4050	0,5820	0,0120	0,0010	0,0000
GASRECYC	73,80	41,85	680,93	979,81	19,98	1,78	0,00	1682,49	0,4050	0,5820	0,0120	0,0010	0,0000
BENZENE	105,60	2,07	0,00	0,00	124,97	0,03	0,00	125,00	0,0000	0,0000	10,000	0,0000	0,0000

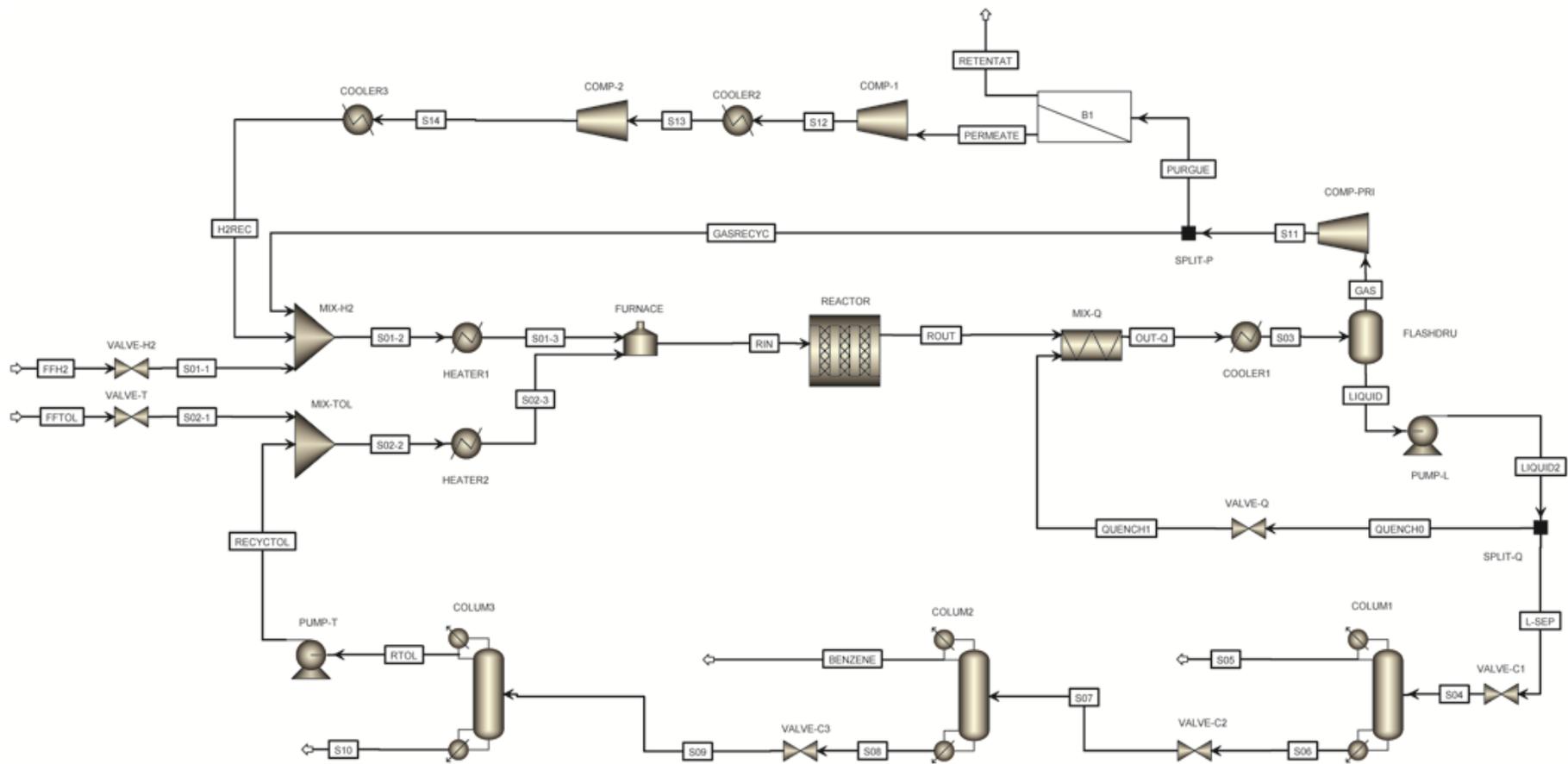


Figura 5.2. Flowsheet HDA Estudiado por Bouton y Luyben.

Tabla 5.2. Valores de las Corrientes en el Flowsheet HDA Estudiado por Bouton y Luyben

	Temperatura (°C)	Presión (bar)	Flujo Molar (kmol/hr)						Composición (fracción molar)				
			H2	CH4	BENCENO	TOLUENO	DIFENILO	TOTAL	H2	CH4	BENCENO	TOLUENO	DIFENILO
FFH2	30,00	43,06	151,23	4,68	0,00	0,00	0,00	155,91	0,9700	0,0300	0,0000	0,0000	0,0000
FFTOL	30,00	43,06	0,00	0,00	0,00	134,83	0,00	134,83	0,0000	0,0000	0,0000	10,000	0,0000
RECYCTOL	146,90	41,80	0,00	0,00	0,46	30,82	0,22	31,50	0,0000	0,0000	0,0150	0,9790	0,0070
RIN	621,10	36,68	906,20	984,33	20,21	167,40	0,22	2078,36	0,4360	0,4740	0,0100	0,0810	0,0000
ROUT	667,80	36,68	774,85	1118,87	148,38	32,86	3,41	2078,36	0,3730	0,5380	0,0710	0,0160	0,0020
OUT-Q	621,50	35,57	775,10	1121,23	188,01	42,60	4,48	2131,42	0,3640	0,5260	0,0880	0,0200	0,0020
LIQUID	48,90	33,44	1,00	9,81	165,30	40,59	4,48	221,18	0,0050	0,0440	0,7470	0,1840	0,0200
L-SEP	49,40	38,91	0,76	7,46	125,66	30,86	3,40	168,14	0,0050	0,0440	0,7470	0,1840	0,0200
GAS	48,90	33,44	774,10	1111,43	22,71	2,01	0,00	1910,25	0,4050	0,5820	0,0120	0,0010	0,0000
GASRECYC	73,80	41,85	673,26	966,64	19,75	1,75	0,00	1661,40	0,4050	0,5820	0,0120	0,0010	0,0000
PURGUE	73,80	41,85	100,84	144,79	2,96	0,26	0,00	248,85	0,4050	0,5820	0,0120	0,0010	0,0000
PERMEATE	73,80	8,84	81,71	13,01	0,00	0,00	0,00	94,72	0,8630	0,1370	0,0000	0,0000	0,0000
RETENTAT	73,80	41,85	19,13	131,77	2,96	0,26	0,00	154,13	0,1240	0,8550	0,0190	0,0020	0,0000
BENZENE	105,60	2,07	0,00	0,00	124,97	0,03	0,00	125,00	0,0000	0,0000	10,000	0,0000	0,0000
S13	50,00	19,59	81,72	13,01	0,00	0,00	0,00	94,73	0,8626	0,1374	0,0000	0,0000	0,0000

Figura 5.3 y en la **Tabla 5.3** se muestran los valores de las corrientes.

La alternativa que ubica la membrana en la purga surge de decidir la utilización de separación por membranas en una etapa avanzada del diseño, luego de haber definido el sistema de recuperación y reciclo como en el flowsheet de Douglas y sin modificar sus condiciones operativas. La alternativa que ubica la membrana en el reciclo surgiría de decidir la utilización de separación por membranas en una etapa temprana del diseño, al decidir el sistema de recuperación y reciclo, y genera condiciones operativas distintas (la composición del reciclo y alimentación al reactor son distintas). Nosotros deseamos considerar directamente el intercambio de materia entre la entrada y salida del reactor, y para esto analizamos en qué lugar del proceso sería apropiado ubicar esa unidad de membrana. Para este proceso en particular hay dos reacciones, una de las cuales es de equilibrio y puede afectar fuertemente la selectividad. Si separamos el hidrógeno a alta temperatura a la salida del reactor, favorecemos la reacción de descomposición del benceno a difenilo e hidrógeno. Por lo tanto, antes de separar el hidrógeno se requiere indispensablemente el sofocamiento y posterior enfriamiento.

5.3. Alternativas del Proceso HDA analizadas

En este capítulo analizaremos la integración material al utilizar el concepto de redes de intercambio de materia en la estructura de reciclo y sistema de separación considerando las siguientes alternativas del proceso:

- a) El flowsheet HDA de Douglas,^{1,2} tomando como corriente rica toda la corriente gaseosa proveniente del reactor después del sofocamiento y enfriada a 300 °C; y como corriente pobre la de entrada de tolueno al reactor calentada a 300 °C.
- b) El flowsheet HDA estudiado por Bouton y Luyben,³⁸ tomando las mismas corrientes que en el caso anterior.
- c) El flowsheet HDA propuesto por Konda et al.⁴⁰ de alta selectividad y con reciclo enriquecido en hidrógeno, tomando como corriente rica la corriente gaseosa principal proveniente de la

Capítulo 5: Concepto de MEN como Heurística en el Proceso HDA

separación gas-líquido calentada a 300 °C, y como corriente pobre la de entrada de tolueno al reactor calentada a 300 °C.

Colocando un módulo de intercambio entre las corrientes descriptas y conociendo las concentraciones y las presiones parciales de hidrógeno en estas corrientes, podemos determinar fácilmente que cantidad de hidrógeno se puede transferir. Esta recuperación de hidrógeno produce una variación en las concentraciones de las corrientes ricas y pobres, por lo cual todo el subsecuente sistema de separación y reciclo tiene que ser recalculado. Para poder determinar este reacomodamiento de corrientes en Aspen Plus V7.2 debemos utilizar el módulo personalizado desarrollado en ACM y agregarlo al flowsheet con los parámetros de una membrana capaz de realizar la separación en las condiciones descriptas.

Existen diferentes tipos de membranas cerámicas que se pueden utilizar para realizar la separación a esta temperatura. Entre ellas podemos destacar que en la literatura figuran membranas cerámicas de Zeolita (Zeolite), Carbón, Sílice y aleaciones metálicas. Las membranas se desarrollan a medida para cada aplicación en particular, y aunque no hay una desarrollada para la configuración específica que estamos proponiendo, una membrana cerámica de Zeolita ZSM-5 es factible de operar en estas condiciones. En la literatura⁴² se reporta una membrana Cerámica de Zeolita ZSM-5 que posee una permeancia total de $0,244 \text{ kmol/m}^2 \cdot \text{bar} \cdot \text{hr}$ con una selectividad de 16, y trabajando en las condiciones de Reformado con Vapor (H₂ a 76%) corriente arriba, produce un corriente permeada enriquecida a 98% en H₂. Si consideramos que la presión corriente arriba es mucho mayor que la presión corriente abajo, podemos despreocupar las presiones parciales corriente abajo. Con esta simplificación y considerando los gradientes de presión y los flujos de cada componente, podemos determinar aproximadamente que las permeabilidades de gas puro para el hidrógeno y el metano son $0,31463$ y $0,02033 \text{ kmol/m}^2 \cdot \text{bar} \cdot \text{hr}$ respectivamente. Si bien las permeabilidades pueden variar con la presión y temperatura, utilizar estas permeabilidades de gases puros permite aproximar la performance que tendría esa membrana en nuestro caso.

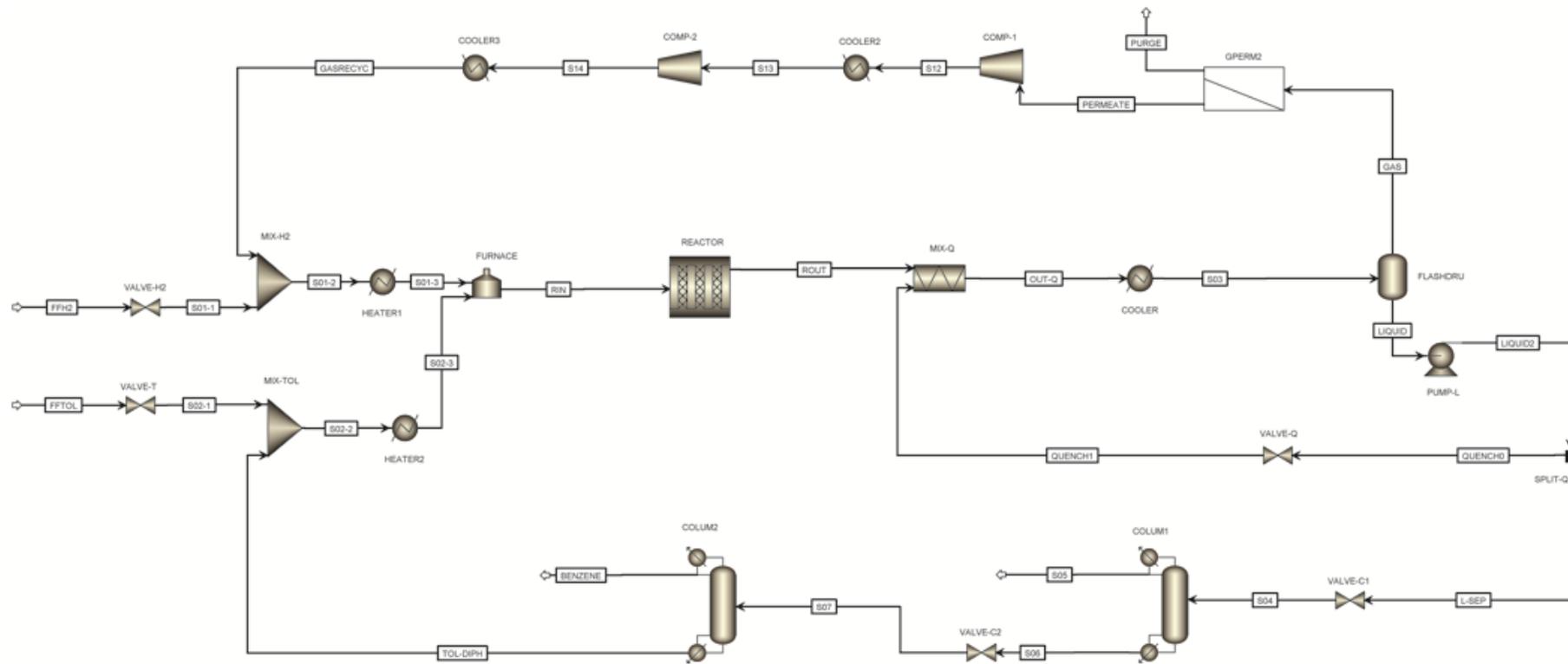


Figura 5.3. Flowsheet HDA Propuesto por Konda et al.

Tabla 5.3. Valores de las Corrientes en el Flowsheet HDA Propuesto por Konda et al.

	Temperatura (°C)	Presión (bar)	Flujo Molar (kmol/hr)						Composición (fracción molar)				
			H2	CH4	BENCENO	TOLUENO	DIFENILO	TOTAL	H2	CH4	BENCENO	TOLUENO	DIFENILO
FFH2	30,00	43,06	138,84	4,29	0,00	0,00	0,00	143,13	0,9700	0,0300	0,0000	0,0000	0,0000
FFTOL	30,00	43,06	0,00	0,00	0,00	134,89	0,00	134,89	0,0000	0,0000	0,0000	10,0000	0,0000
TOL-DIPH	186,00	2,35	0,00	0,00	0,00	2,61	3,61	6,22	0,0000	0,0000	0,0000	0,4190	0,5810
RIN	621,10	36,68	737,98	39,04	0,00	137,50	3,61	918,13	0,8040	0,0430	0,0000	0,1500	0,0040
ROUT	667,40	33,44	603,23	173,79	134,75	2,75	3,61	918,13	0,6570	0,1890	0,1470	0,0030	0,0040
OUT-Q	620,20	33,44	603,40	174,19	156,30	3,21	4,23	941,33	0,6410	0,1850	0,1660	0,0030	0,0040
LIQUID	48,90	33,44	1,18	2,70	146,57	3,14	4,23	157,82	0,0070	0,0170	0,9290	0,0200	0,0270
L-SEP	49,50	38,91	1,01	2,30	125,02	2,68	3,61	134,62	0,0070	0,0170	0,9290	0,0200	0,0270
GAS	48,90	33,44	602,22	171,49	9,73	0,08	0,00	783,52	0,7690	0,2190	0,0120	0,0000	0,0000
PURGE	69,40	33,44	3,08	136,74	9,73	0,08	0,00	149,62	0,0210	0,9140	0,0650	0,0010	0,0000
PERMEATE	48,90	3,00	599,14	34,75	0,00	0,00	0,00	633,89	0,9450	0,0550	0,0000	0,0000	0,0000
GASRECYC	50,00	41,85	599,14	34,75	0,00	0,00	0,00	633,89	0,9452	0,0548	0,0000	0,0000	0,0000
BENZENE	105,60	2,07	0,00	0,00	124,93	0,07	0,00	125,00	0,0000	0,0000	0,9990	0,0010	0,0000
S13	50,00	19,59	599,14	34,75	0,00	0,00	0,00	633,89	0,9452	0,0548	0,0000	0,0000	0,0000

5.3.1. El Flowsheet HDA de Douglas

En el proceso tradicional, como se desea realizar una separación líquido-gas, se enfría toda la corriente de salida hasta una temperatura de 48,9 °C y 33 atm. Antes de la separación líquido-gas nosotros deseamos realizar una integración a contracorriente entre gases intercambiando hidrógeno, así que no necesitamos enfriar hasta 48,9 °C. Deseamos que todos los componentes se encuentren gaseosos en la corriente rica proveniente del reactor luego de sofocarla, por lo tanto optamos por enfriar sólo hasta unos 300 °C. Teniendo la mezcla de gases rica en hidrógeno a 300 °C, podemos intercambiar el hidrógeno a contracorriente con la corriente de entrada de tolueno al reactor a 300 °C, sin afectar la selectividad del proceso. En la **Figura 5.4** se muestra esta alternativa y en la **Tabla 5.4** se muestran los nuevos valores de las corrientes. Estos valores corresponden a un área de intercambio de 120 m², la cual permite mantener el gradiente de presión parcial de hidrógeno mayor a 0,5 bar en todo el equipo.

Vemos que en estas condiciones se puede recuperar un relativamente bajo porcentaje del hidrógeno de la corriente rica. Como la cantidad de hidrógeno intercambiada es solo 79,59 kmol/hr (el 10,61% de los 750,05 kmol/hr de hidrógeno en la corriente rica), la principal variación que se produce en el proceso está en el sistema de recuperación de gases con una ligera reducción del sistema de compresión. Además del hidrógeno, unas 36,50 kmol/hr de metano también permean. La corriente de gas manejada por el compresor se reduce de 1912,81 kmol/hr a 1794,95 kmol/hr. Esto da como resultado una disminución de la potencia de compresión de 451,01 kW a 421,94 kW (considerando una eficiencia isoentrópica igual a 0,72), que equivale a una reducción del 6,45% de dicha potencia. Debido a que se recupera y recicla directamente parte del hidrógeno, la cantidad de entrada del mismo se reduce en 13,58 kmol/hr (5,85% de 232,24 kmol/hr). El resto del sistema de separación (separación de líquido) queda sin que se produzcan cambios apreciables.

5.3.2. El Flowsheet HDA Estudiado por Bouton y Luyben

En esta alternativa tomamos para realizar el intercambio las mismas corrientes que en el caso anterior. Ellos usan una membrana polimérica con una permeancia de $0,201 \text{ kmol/m}^2 \cdot \text{bar} \cdot \text{hr}$ y una selectividad de 110 del hidrógeno respecto al metano (como la utilizada por Konda et al.⁴⁰), operando a 41,85 bar corriente arriba y 8,84 bar corriente abajo (según datos presentados en el flowsheet). En la **Figura 5.5** se muestra esta alternativa y en la **Tabla 5.5** se muestran los nuevos valores de las corrientes para un área de intercambio igual a 120 m^2 .

En estas condiciones también se recupera un bajo porcentaje del hidrógeno de la corriente rica. La cantidad de hidrógeno intercambiada es solo $82,22 \text{ kmol/hr}$ (el 11,82% de los $695,33 \text{ kmol/hr}$ de hidrógeno en la corriente), mientras que además del hidrógeno, unas $36,13 \text{ kmol/hr}$ de metano permean también. Al igual que el caso anterior, se produce una ligera reducción del sistema de compresión. La corriente de gas manejada por el compresor principal se reduce de $1912,25 \text{ kmol/hr}$ a $1822,94 \text{ kmol/hr}$, con una reducción de $450,42 \text{ kW}$ a $428,88 \text{ kW}$ de potencia en el compresor (considerando una eficiencia isoentrópica igual a 0,72 en todos los casos). A su vez, la corriente gaseosa permeada manejada por los compresores secundarios se reduce de $94,72 \text{ kmol/hr}$ a $85,04 \text{ kmol/hr}$ con una reducción de las potencias de los compresores de $96,32 \text{ kW}$ y $83,89 \text{ kW}$ a $86,38 \text{ kW}$ y $75,26 \text{ kW}$. Estas reducciones en las corrientes gaseosas corresponden a una disminución de la potencia total de compresión de $630,63 \text{ kW}$ a $590,91 \text{ kW}$, lo que equivale a una reducción del 6,36% de dicha potencia. Aunque se recupera y recicla directamente parte del hidrógeno, la cantidad de entrada del mismo no se reduce notablemente, pero cambia el recorrido de ciclo reduciendo el sistema de compresión. El hidrógeno se reduce solo unas $1,12 \text{ kmol/hr}$ (0,71% de $155,91 \text{ kmol/hr}$). El resto del sistema de separación (separación de líquido) queda sin cambios.

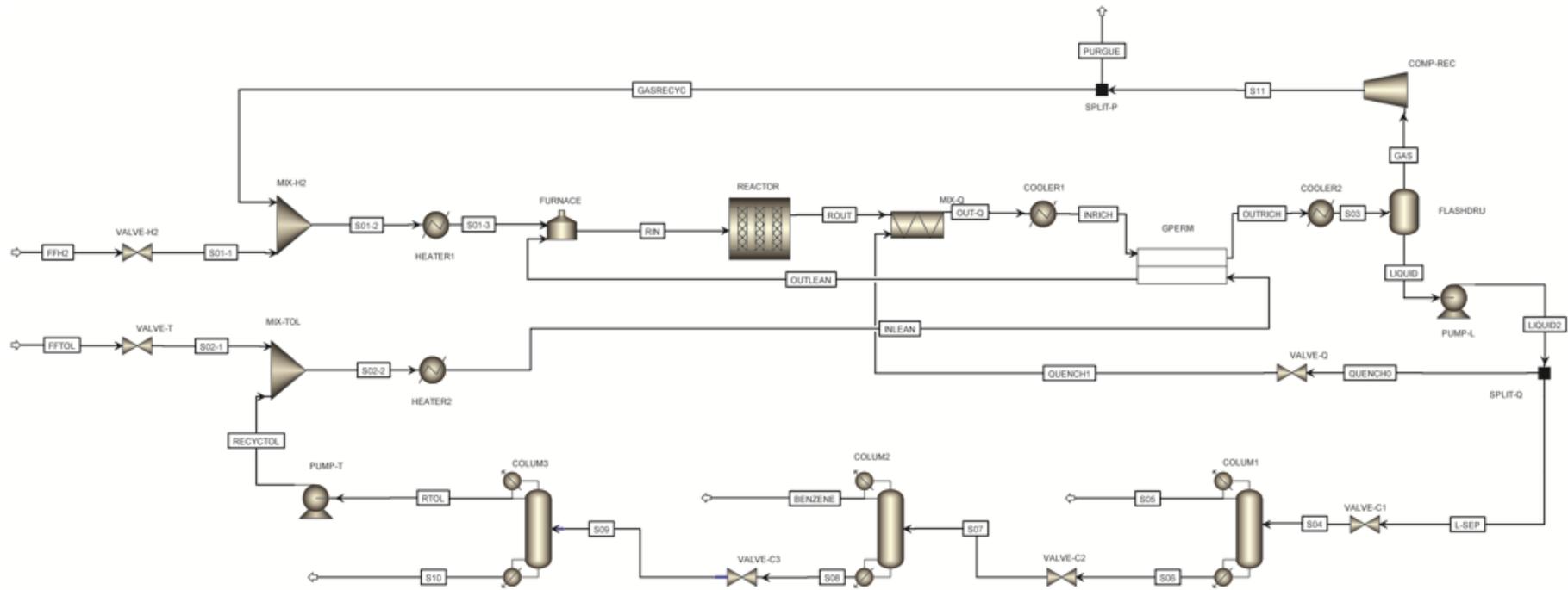


Figura 5.4. Flowsheet HDA de Douglas con la Incorporación del Concepto de MEN.

Tabla 5.4. Valores de las corrientes en el Flowsheet HDA de Douglas con la Incorporación del Concepto de MEN

	Temperatura (°C)	Presión (bar)	Flujo Molar (kmol/hr)						Composición (fracción molar)				
			H2	CH4	BENCENO	TOLUENO	DIFENILO	TOTAL	H2	CH4	BENCENO	TOLUENO	DIFENILO
FFH2	30,00	43,06	212,10	6,56	0,00	0,00	0,00	218,66	0,9700	0,0300	0,0000	0,0000	0,0000
FFTOL	30,00	43,06	0,00	0,00	0,00	134,53	0,00	134,53	0,0000	0,0000	0,0000	10,0000	0,0000
RECYCTOL	147,30	41,80	0,00	0,00	0,02	32,62	0,06	32,70	0,0000	0,0000	0,0010	0,9980	0,0020
RIN	621,10	36,68	880,59	1012,45	18,78	168,93	0,06	2080,81	0,4230	0,4870	0,0090	0,0810	0,0000
ROUT	667,20	36,68	749,82	1146,53	146,24	34,85	3,37	2080,81	0,3600	0,5510	0,0700	0,0170	0,0020
INRICH	300,00	33,44	750,05	1149,03	185,65	45,21	4,43	2134,36	0,3510	0,5380	0,0870	0,0210	0,0020
OUTRICH	300,00	33,44	670,46	1112,53	185,65	45,21	4,43	2018,27	0,3320	0,5510	0,0920	0,0220	0,0020
INLEAN	300,00	40,02	0,00	0,00	0,02	167,15	0,06	167,23	0,0000	0,0000	0,0000	10,0000	0,0000
OUTLEAN	300,00	40,02	79,59	36,50	0,02	167,15	0,06	283,32	0,2810	0,1290	0,0000	0,5900	0,0000
LIQUID	48,90	33,44	0,94	10,44	164,32	43,19	4,43	223,32	0,0040	0,0470	0,7360	0,1930	0,0200
L-SEP	49,40	38,91	0,72	7,94	124,91	32,83	3,37	169,76	0,0040	0,0470	0,7360	0,1930	0,0200
GAS	48,90	33,44	669,52	1102,08	21,33	2,02	0,00	1794,95	0,3730	0,6140	0,0120	0,0010	0,0000
PURGUE	73,60	41,85	80,61	132,70	2,57	0,24	0,00	216,12	0,3730	0,6140	0,0120	0,0010	0,0000
GASRECYC	73,60	41,85	588,90	969,39	18,76	1,78	0,00	1578,83	0,3730	0,6140	0,0120	0,0010	0,0000
BENZENE	100,60	2,07	0,00	0,07	124,89	0,04	0,00	125,00	0,0000	0,0010	0,9990	0,0000	0,0000

Tabla 5.5. Valores de las Corrientes en el Flowsheet HDA Estudiado por Bouton y Luyben con la Incorporación del Concepto de MEN

	Temperatura (°C)	Presión (bar)	Flujo Molar (kmol/hr)						Composición (fracción molar)				
			H2	CH4	BENCENO	TOLUENO	DIFENILO	TOTAL	H2	CH4	BENCENO	TOLUENO	DIFENILO
FFH2	30,00	43,06	150,14	4,64	0,00	0,00	0,00	154,79	0,9700	0,0300	0,0000	0,0000	0,0000
FFTOL	30,00	43,06	0,00	0,00	0,00	135,71	0,00	135,71	0,0000	0,0000	0,0000	10,000	0,0000
RECYCTOL	147,00	41,80	0,00	0,00	0,25	32,40	0,06	32,70	0,0000	0,0000	0,0080	0,9910	0,0020
RIN	621,10	36,68	908,20	1014,93	18,95	169,92	0,06	2112,05	0,4300	0,4810	0,0090	0,0800	0,0000
ROUT	666,90	36,68	777,31	1149,02	146,64	35,83	3,26	2112,05	0,3680	0,5440	0,0690	0,0170	0,0020
INRICH	300,00	33,44	777,55	1151,49	186,12	46,48	4,28	2165,92	0,3590	0,5320	0,0860	0,0210	0,0020
OUTRICH	300,00	33,44	695,33	1115,36	186,12	46,48	4,28	2047,56	0,3400	0,5450	0,0910	0,0230	0,0020
INLEAN	300,00	40,02	0,00	0,00	0,25	168,11	0,06	168,41	0,0000	0,0000	0,0010	0,9980	0,0000
OUTLEAN	300,00	40,02	82,22	36,13	0,25	168,11	0,06	286,76	0,2870	0,1260	0,0010	0,5860	0,0000
LIQUID	48,90	33,44	0,97	10,36	164,62	44,39	4,28	224,62	0,0040	0,0460	0,7330	0,1980	0,0190
L-SEP	49,40	38,91	0,74	7,88	125,15	33,75	3,26	170,76	0,0040	0,0460	0,7330	0,1980	0,0190
GAS	48,90	33,44	694,36	1104,99	21,50	2,09	0,00	1822,94	0,3810	0,6060	0,0120	0,0010	0,0000
GASRECYC	73,60	41,85	603,91	961,05	18,70	1,82	0,00	1585,46	0,3810	0,6060	0,0120	0,0010	0,0000
PURGUE	73,60	41,85	90,46	143,95	2,80	0,27	0,00	237,48	0,3810	0,6060	0,0120	0,0010	0,0000
PERMEATE	73,60	8,84	71,93	13,10	0,00	0,00	0,00	85,04	0,8460	0,1540	0,0000	0,0000	0,0000
RETENTAT	73,60	41,85	18,52	130,84	2,80	0,27	0,00	152,44	0,1220	0,8580	0,0180	0,0020	0,0000
BENZENE	100,20	2,07	0,00	0,07	124,90	0,03	0,00	125,00	0,0000	0,0010	0,9990	0,0000	0,0000
S13	50,00	19,59	71,93	13,10	0,00	0,00	0,00	85,04	0,8459	0,1541	0,0000	0,0000	0,0000

5.3.3. El Flowsheet HDA Propuesto por Konda et al.

En esta alternativa propuesta por Konda et al.,⁴⁰ el sistema de membranas está en la corriente gaseosa principal que proviene de la separación líquido-gas a 48,9 °C y 33,44 bar. La corriente retenida no experimenta pérdidas de presión apreciables (0,34 bar), mientras que en el permeado la presión se encuentra a solo 3 bar. Ellos usan una membrana polimérica con una permeancia de 4,5 m³(STP)/m² · bar · hr (0,201 kmol/m² · bar · hr) y una selectividad de 110 del hidrógeno respecto al metano. Para obtener el flujo de recirculación requerido se necesitan 766 m² de dicha membrana. En estas condiciones tenemos que en la corriente gaseosa proveniente del separador líquido-gas el hidrógeno está a alta concentración y por lo tanto tiene una alta presión parcial. Esto produce un gradiente de presión parcial mucho mayor para el hidrógeno entre dicha corriente y la corriente de entrada de tolueno al reactor que en el caso anterior, favoreciendo un mayor intercambio de hidrógeno entre las corrientes. Para aprovechar este gradiente de presión parcial, utilizamos el módulo de intercambio a contracorriente en el flowsheet de esta alternativa, como se muestra en la **Figura 5.6**. Con esta configuración se puede intercambiar un porcentaje más alto del hidrógeno disponible en la corriente rica. El resto del hidrógeno se recupera con un sistema de membranas convencional como el propuesto por Konda et al.⁴⁰ En la **Tabla 5.6** se muestran los nuevos valores de las corrientes para esta alternativa.

Al analizar estos resultados vemos que se intercambian 272,28 kmol/hr de hidrógeno y 38,06 kmol/hr de metano. Estos valores corresponden al 45,24% del hidrógeno y al 19,37% del metano en la corriente rica. De esta manera, la corriente de gas comprimida por los compresores se reduce de 633,89 kmol/hr a 347,01 kmol/hr. Esto da como resultado una reducción de las potencias de los compresores de 1638,62 kW y 563,10 kW a 896,34 kW y 308,18 kW. Estas reducciones en las corrientes gaseosas corresponden a una disminución de la potencia total de compresión de 2201,72 kW a 1204,52 kW (considerando una eficiencia isoentrópica igual a 0,72), lo que equivale a una reducción del 45,29% de dicha potencia. Como se maneja un volumen de gas mucho menor, ya no son necesarios los 766 m² de membrana polimérica y solo se utilizan 460 m² operando entre las

mismas presiones. La membrana cerámica de Zeolita tiene una selectividad menor que la polimérica, por lo tanto unas 1,48 kmol/hr de hidrógeno extra son necesarias para brindar las mismas condiciones de reacción. El resto del sistema de separación (separación de líquido) queda sin cambios apreciables.

5.4. Análisis de Costos

Para cuantificar la conveniencia o no de la implementación del concepto de MEN en la estructura de reciclo y sistema de separación, hay que comparar los costos de las diferentes alternativas. Al analizar las corrientes y los equipos notamos que se produjeron variaciones en las corrientes recicladas y en los tamaños de los compresores. Notamos también variación en la cantidad de hidrógeno fresco necesario para brindar las mismas condiciones de reacción. En este estudio no consideramos las variaciones en la red de intercambio de calor (HEN) por ser una metodología muy conocida. Aun así podemos observar que ni la energía total intercambiada ni las temperaturas finales se modifican, por tanto tampoco el área total de intercambio de calor (aunque sí el número de intercambiadores). De esta manera podemos percibir que el costo de los intercambiadores de calor no se modificará mucho. Por lo tanto, para evaluar la conveniencia de cada una de las alternativas estudiadas, comparamos los costos del compresor, de las membranas y el ahorro de hidrógeno antes y después de la implementación de la metodología.

Para determinar los costos de instalación de los compresores usamos las correlaciones de Douglas,² donde M&S es el índice de inflación Marshal and Swift (M&S=1477,7 para el año 2009) y Fd es el factor de diseño (Fd=1 para motocompresor centrífugo). Bhp es la potencia necesaria al eje (brake horsepower) del compresor que calculamos con Aspen Plus V7.2 considerando una eficiencia isotrópica de 0,72. La expresión para determinar el costo de instalación del compresor es:

$$\text{Compressor Installed Cost(\$)} = \left(\frac{\text{M\&S}}{280} \right) \cdot 517,5 \cdot (\text{bhp})^{0,82} \cdot (2,11 + \text{Fd})$$

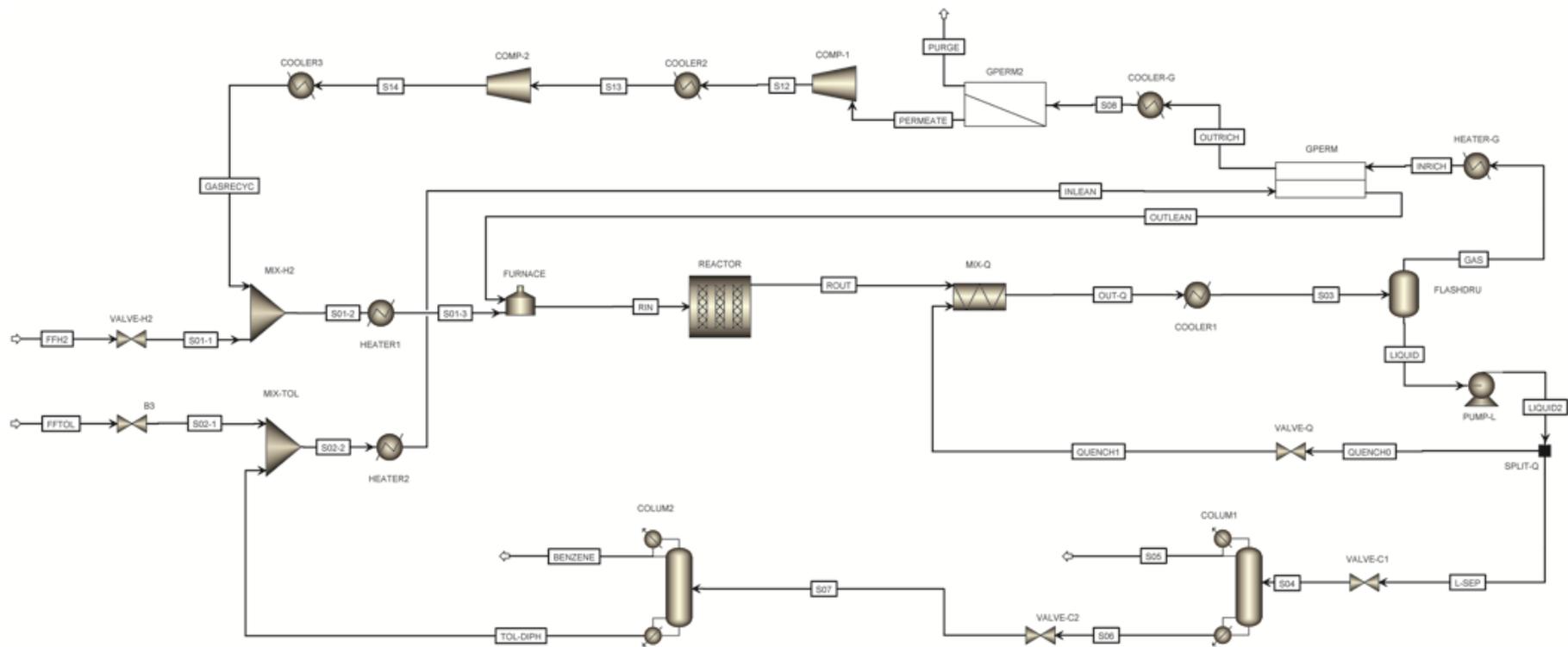


Figura 5.6. Flowsheet HDA Propuesto por Konda et al. con la Incorporación del Concepto de MEN.

Tabla 5.6. Valores de las Corrientes en el Flowsheet HDA Propuesto por Konda et al. con la Incorporación del Concepto de MEN

	Temperatura (°C)	Presión (bar)	Flujo Molar (kmol/hr)						Composición (fracción molar)				
			H2	CH4	BENCENO	TOLUENO	DIFENILO	TOTAL	H2	CH4	BENCENO	TOLUENO	DIFENILO
FFH2	30,00	43,06	140,27	4,34	0,00	0,00	0,00	144,61	0,9700	0,0300	0,0000	0,0000	0,0000
FFTOL	30,00	43,06	0,00	0,00	0,00	135,19	0,00	135,19	0,0000	0,0000	0,0000	10,000	0,0000
TOL-DIPH	185,50	2,35	0,00	0,00	0,00	2,67	3,63	6,30	0,0000	0,0000	0,0000	0,4230	0,5770
RIN	621,10	36,68	737,98	63,98	0,00	137,85	3,63	943,44	0,7820	0,0680	0,0000	0,1460	0,0040
ROUT	667,40	33,44	602,89	199,07	135,09	2,76	3,63	943,44	0,6390	0,2110	0,1430	0,0030	0,0040
INRICH	300,00	33,44	601,91	196,52	10,14	0,08	0,00	808,65	0,7440	0,2430	0,0130	0,0000	0,0000
OUTRICH	300,00	33,44	329,63	158,46	10,14	0,08	0,00	498,31	0,6610	0,3180	0,0200	0,0000	0,0000
INLEAN	300,00	40,02	0,00	0,00	0,00	137,85	3,63	141,48	0,0000	0,0000	0,0000	0,9740	0,0260
OUTLEAN	300,00	40,02	272,28	38,06	0,00	137,85	3,63	451,82	0,6030	0,0840	0,0000	0,3050	0,0080
LIQUID	48,90	33,44	1,15	3,00	146,49	3,14	4,26	158,03	0,0070	0,0190	0,9270	0,0200	0,0270
L-SEP	49,50	38,91	0,98	2,56	124,95	2,68	3,63	134,80	0,0070	0,0190	0,9270	0,0200	0,0270
PURGE	68,50	33,44	4,20	136,88	10,14	0,08	0,00	151,30	0,0280	0,9050	0,0670	0,0010	0,0000
PERMEATE	48,90	3,00	325,43	21,59	0,00	0,00	0,00	347,01	0,9380	0,0620	0,0000	0,0000	0,0000
GASRECYC	50,00	41,85	325,43	21,58	0,00	0,00	0,00	347,01	0,9378	0,0622	0,0000	0,0000	0,0000
BENZENE	103,10	2,07	0,00	0,04	124,95	0,01	0,00	125,00	0,0000	0,0000	10,000	0,0000	0,0000
S13	50,00	19,59	325,43	21,58	0,00	0,00	0,00	347,01	0,9378	0,0622	0,0000	0,0000	0,0000

Capítulo 5: Concepto de MEN como Heurística en el Proceso HDA

Para el costo de instalación del equipo de membrana polimérica tomamos el utilizado por Bouton y Luyben³⁸ que es US\$ 550 por m². Konda et al.⁴⁰ utilizan un costo promedio de US\$ 55 por m² para el módulo solamente, al que le correspondería un factor de instalación de 10 para obtener los US\$ 550 por m² utilizados por Bouton y Luyben.³⁸ Para el costo de las membranas cerámicas de Zeolita nos referimos a Caro et al.,⁴³ quienes reportan que es alrededor de US\$ 3000, pero es común utilizar un valor 10 veces menor asumiendo que los costos de este tipo de membrana bajaran rápidamente al intensificarse su uso.⁴⁴ Por lo tanto, para determinar el costo de instalación de un equipo de membranas de Zeolita se utilizará un costo para el módulo de US\$ 300 por m² y un factor de instalación de 3,7, obteniendo un costo de instalación alrededor de US\$ 1110 por m². Los costos de instalación son anualizados utilizando un Capital Charge Factor de 0,351. Para determinar la energía consumida por los compresores consideramos una eficiencia de 0,9 y un costo de 0,05 US\$/kW-hr. Para determinar el ahorro en hidrógeno tomamos un costo de 1,12 US\$/kmol como en Bouton y Luyben.³⁸

Dentro del Ahorro Anual Total consideramos el ahorro en consumo de hidrógeno y en energía eléctrica. Tomando el Ahorro Anual Total (Total Annual Savings) y restando el Costo Total Anualizado obtenemos el Ahorro Anual Neto (Net Annual Savings). Comparando este valor entre el flowsheet sin la incorporación y con la incorporación del concepto de MEN, podremos evaluar cuál de las alternativas resulta más provechosa. En las **Tablas 5.7, 5.8 y 5.9** se observan las comparaciones para el flowsheet de Douglas,^{1,2} Bouton y Luyben.³⁸ y Konda et al.,⁴⁰ respectivamente.

Tabla 5.7. Comparación en el Flowsheet HDA de Douglas

Parámetro	Caso	
	HDA de Douglas	HDA de Douglas + MEN
Hidrógeno Recuperado (kmol/hr)	-	13,58
Área Membrana Cerámica (m ²)	-	120,00
Potencia al Freno (kW)		
compresor	451,01	421,94

Capítulo 5: Concepto de MEN como Heurística en el Proceso HDA

Costo Instalado (US\$)		
membrana cerámica	-	133.200,00
compresor	1.002.299,51	948.997,35
reducción (%)	-	5,32
Capital Total Invertido (US\$)	1.002.299,51	1.082.197,35
reducción (%)	-	-7,97
Costo de la Energía Anual (US\$/año)	200.451,07	187.528,07
reducción (%)	-	6,45
Hidrógeno Ahorrado (US\$/año)	-	121.676,80
Costo Total Anual (US\$/año)	552.258,20	567.379,34
Ahorro Neto Anual (US\$/año)	-	106.555,66

Tabla 5.8. Comparación en el Flowsheet HDA de Bouton y Luyben

Parámetro	Caso	
	HDA de Luyben	HDA de Luyben + MEN
Hidrógeno Recuperado (kmol/hr)	-	1,12
Área Membrana Cerámica (m ²)	-	120,00
Potencia al Freno (kW)		
compresor principal	450,42	428,88
compresor 1	96,32	86,38
compresor 2	83,89	75,26
Costo Instalado (US\$)		
membrana cerámica	-	133.200,00
compresor principal	1.001.209,56	961.776,41
reducción (%)	-	3,94
compresor 1	282.631,08	258.472,94
reducción (%)	-	8,55
compresor 2	252.338,35	230.844,95
reducción (%)	-	8,52
Capital Total Invertido (US\$)	1.536.179,00	1.584.294,30
reducción (%)	-	-3,13
Costo de la Energía Anual (US\$/año)	280.277,88	262.449,45
reducción (%)	-	6,36
Hidrógeno Ahorrado (US\$/año)	-	10.035,20
Costo Total Anual (US\$/año)	819.476,70	818.536,75
Ahorro Neto Anual (US\$/año)	-	10.975,15

Capítulo 5: Concepto de MEN como Heurística en el Proceso HDA

Tabla 5.9. Comparación en el Flowsheet HDA de Konda et al.

Parámetro	Caso	
	HDA de Konda	HDA de Konda + MEN
Hidrógeno Recuperado (kmol/hr)	-	-1,48
Área Membrana Cerámica (m ²)	-	300,00
Área Membrana Polimérica (m ²)	766,00	460,00
Potencia al Freno (kW)		
compresor 1	1.638,62	896,34
compresor 2	563,10	308,18
Costo Instalado (US\$)		
membrana cerámica	-	333.000,00
membrana polimérica	421.300,00	253.000,00
reducción (%)	-	39,95
compresor 1	2.886.908,85	1.760.313,76
reducción (%)	-	39,02
compresor 2	1.202.374,64	733.460,01
reducción (%)	-	39,00
Capital Total Invertido (US\$)	4.510.583,48	3.079.773,77
reducción (%)	-	31,72
Costo de la Energía Anual (US\$/año)	978.541,14	535.342,20
reducción (%)	-	45,29
Hidrógeno Ahorrado (US\$/año)	-	-13.260,80
Costo Total Anual (US\$/año)	2.561.755,94	1.616.342,79
Ahorro Neto Anual (US\$/año)	-	932.152,35

Al analizar las tablas se observa que las alternativas que incluyen el concepto de MEN tienen un aumento del Ahorro Anual Neto en todos los casos:

- Un moderado aumento de 106.555,66 US\$/año para el flowsheet de Douglas,^{1,2} donde hay un incremento del costo de capital del 7,97% (el costo de la nueva unidad de membrana no es compensado por la reducción del costo del compresor de menor tamaño) y un importante beneficio debido al ahorro en hidrógeno fresco.
- Una cantidad despreciable de 10.975,15 US\$/año para el flowsheet de Bouton y Luyben³⁸ donde el aumento del costo de capital es escasamente compensado por el ahorro en la energía eléctrica y el menor consumo de hidrógeno.

- Y un interesante aumento de 932.152,35 US\$/año para el flowsheet de Konda et al.⁴⁰ donde hay una significativa reducción del costo de capital del 31,72%; la reducción en la energía consumida también es importante, y hay un pequeño aumento en el consumo de hidrógeno.

Se observa que el flosheet HDA que más se benefició con la incorporación de una permeación de gas en una unidad de intercambio de materia a contracorriente fue la de Konda et al.⁴⁰, donde la corriente de reciclo de gas tiene una concentración de hidrógeno mayor y así provee una mayor fuerza impulsora para este intercambiador: una cantidad significativa de hidrógeno puede ser reciclada a través de esta unidad reduciendo los costos de capital y operación de la recompresión.

5.5. Conclusiones

Este capítulo presentó la incorporación de los conceptos de redes de intercambio de materia en el procedimiento de diseño jerárquico de procesos de Douglas^{1,2} a la hora de sintetizar un nuevo proceso, tomando como ejemplo diferentes alternativas del proceso HDA. El nuevo enfoque presentado combina el procedimiento de diseño jerárquico de procesos de Douglas^{1,2} con la metodología de síntesis de redes de materia al momento de sintetizar la estructura de reciclo y sistema de separación.

En este capítulo se compararon tres flowsheets alternativos del proceso HDA propuestos por otros autores con y sin la incorporación del concepto de MEN. No comparamos las diferentes alternativas entre sí porque estas ponen en práctica diferentes criterios al diseñar el sistema de separación, los cuales afectan las condiciones de reacción, de reciclo, etc. y esto está más allá del alcance de este estudio.

Al analizar cualitativa y cuantitativamente los resultados obtenidos sobre las alternativas presentadas, observamos una reducción en el tamaño del sistema de recuperación y reciclo, por ende, un costo menor de dichos sistemas. El mejor resultado se obtuvo al considerar la alternativa con la fracción molar más alta en la corriente rica a utilizar. En las alternativas de Douglas^{1,2} y

Capítulo 5: Concepto de MEN como Heurística en el Proceso HDA

Bouton y Luyben,³⁸ donde la fracción molar de hidrógeno de la corriente rica a utilizar es baja, la reducción de la potencia del sistema de compresión fue en el mejor de los casos de 6,45%, con un aumento del ahorro anual neto de US\$ 106.555,66. En cambio, en la alternativa propuesta por Konda et al.,⁴⁰ donde la fracción molar es alta, se obtuvo una importante reducción del 45,29% de la potencia del sistema de compresión con un aumento del ahorro anual neto de US\$ 932.152,35. Por esto, una de las características intrínsecas de esta metodología es el aprovechamiento de una alta concentración del componente en la corriente de la que se desea recuperar o intercambiar. Por lo tanto, a la hora de decidir la utilización o no de esta metodología de integración en la estructura de reciclaje y sistema de separación, es importante considerar si se dispone de una fuerza impulsora adecuada para que se justifique su implementación.

CAPÍTULO 6

Concepto de MEN como Heurística en la Síntesis de Amoníaco

CONTENIDO

- 6.1. Introducción
- 6.2. Descripción General Ciclo de Síntesis de Amoníaco
- 6.3. Alternativa del Ciclo de Síntesis de Amoníaco Estudiada
- 6.4. Análisis de Costos
- 6.5. Conclusiones

6.1. Introducción

En este capítulo aplicamos el concepto de redes de intercambio de materia como heurística después de definir la reacción, al diseño de un proceso de producción de amoníaco. El amoníaco es la principal materia prima de fertilizantes, tales como la Urea y el Nitrato de Amonio, y la mayor parte de la producción del mismo se dedica a la síntesis de estos fertilizantes.

6.2. Breve Descripción del Ciclo de Síntesis de Amoníaco

Los términos “síntesis de amoníaco” normalmente se usan para hacer referencia a todo el proceso de producción a partir de diferentes materias primas. El proceso completo de producción industrial puede ser subdividido en tres secciones para simplificar el análisis. La primera sección es la de la producción de gases de síntesis; la segunda sección es la compresión de los gases de síntesis hasta

Capítulo 6: Concepto de MEN como Heurística en la Síntesis de Amoníaco

la presión de conversión; y la tercera sección es la síntesis de amoníaco propiamente dicha, llamada normalmente “ciclo de síntesis de amoníaco”. En lo referente a la sección de producción de gases de síntesis para obtener el hidrógeno y el nitrógeno necesarios, existen diferentes tecnologías, las cuales abarcan una amplia gama de productos o subproductos que se pueden usar como materias primas. En esta sección es donde existe más variación entre los diferentes procesos de producción de amoníaco. La sección de compresión es un área importante debido a que el proceso se realiza a alta presión (puede ser superior a 200 bar) y existen muchos compresores diseñados específicamente para realizar este trabajo. Con respecto a la sección del ciclo de síntesis de amoníaco, existen diferentes alternativas dependiendo del punto donde son ingresados los gases de síntesis, y donde es separado el amoníaco. Descripciones detalladas de cada una de las secciones de producción y diferentes tecnologías pueden ser encontradas en el libro de Max Appl⁴⁵ o el de Gary Maxwell.⁴⁶

6.3. Alternativa del Ciclo de Síntesis de Amoníaco Estudiada

Consideraremos como caso de estudio que los gases de síntesis se generan de tal manera que se obtiene por un lado el hidrógeno con una pequeña concentración de metano y por otro lado, al usar procesos de separación de aire, se obtiene el nitrógeno con algo de argón. A su vez, consideramos que los gases ya están tratados y se encuentran libres de otros compuestos (CO, CO₂, O₂) que pueden contaminar el catalizador. Por lo tanto, se procederá a analizar el ciclo de síntesis de amoníaco donde los gases son ingresados y enviados junto con el reciclo al reactor. Por lo general, todo el proceso de producción de amoníaco se encuentra integrado energéticamente con numerosos intercambiadores de calor. Además el proceso es exotérmico y esto puede ser aprovechado para generar vapor. Nosotros no consideraremos la red de intercambio de calor. En su lugar, en nuestro flowsheet utilizamos calentadores y enfriadores, los cuales pueden ser remplazados por intercambiadores de calor al sintetizar la red intercambio de calor al final del diseño.

En la **Figura 6.1** se presenta un flowsheet del proceso simplificado, y en la **Tabla 6.1** se muestran las propiedades de las corrientes principales. El ciclo de síntesis de amoníaco consta de pocas

Capítulo 6: Concepto de MEN como Heurística en la Síntesis de Amoníaco

operaciones esenciales, para modelarlo utilizaremos los parámetros, valores y modelos reportados por Araujo y Skogestad⁴⁷. En esta configuración se utiliza un reactor sofocado (quench converter) de tres etapas que opera en su primer etapa a 306,3 °C y 203,957 bar, mientras que su efluente en la tercer etapa se encuentra a 449,3 °C y 200,757 bar. Después de la reacción, se enfrían los gases hasta los 40 °C y mediante un flash se separa el amoniaco. La separación no es completa y el amoniaco recuperado tiene alrededor de un 3 % de gases disueltos (entre los gases de síntesis y los inertes). Los gases restantes de la separación flash se recomprimen y envían al reactor, previo a hacer una pequeña purga para evitar la acumulación de los gases inertes (argón y metano). La fracción de purga suele estar dentro del 1-5%. Para nuestro estudio utilizamos un valor de 4%.

Existen numerosas variables a optimizar en este proceso, entre ellas la temperatura, la presión y la fracción de purga. Nosotros no realizaremos la optimización de estas variables, sino que tomaremos las reportadas en la literatura. En cambio, nos concentraremos en cómo se reacomodan las corrientes y se beneficia (o no) el proceso al incluir el concepto de redes de intercambio de materia como heurística en el diseño del proceso. Esto es: “explorar el intercambio de materia a contracorriente entre la salida y entrada del reactor”. Como describimos en su momento, nuestro intercambiador tiene 2 entradas, una para la corriente rica, y otra para la corriente pobre. Seleccionamos como corriente rica en hidrógeno, la corriente que sale del reactor, después de pasar por el intercambiador de calor HX1-2. Como corriente pobre seleccionamos la corriente de entrada de nitrógeno al proceso después de ser comprimida por el compresor FN-COMP. Las dos salidas del intercambiador, son las dos corrientes seleccionadas, luego de realizarse el intercambio. Particularmente, en este trabajo analizaremos cómo se comportan distintas variables del proceso al variar el área de intercambio. Colocamos entre las corrientes descriptas el módulo personalizado desarrollado anteriormente en ACM y utilizando Aspen Plus V7.2 determinamos el reacomodamiento de todas las variables de interés.

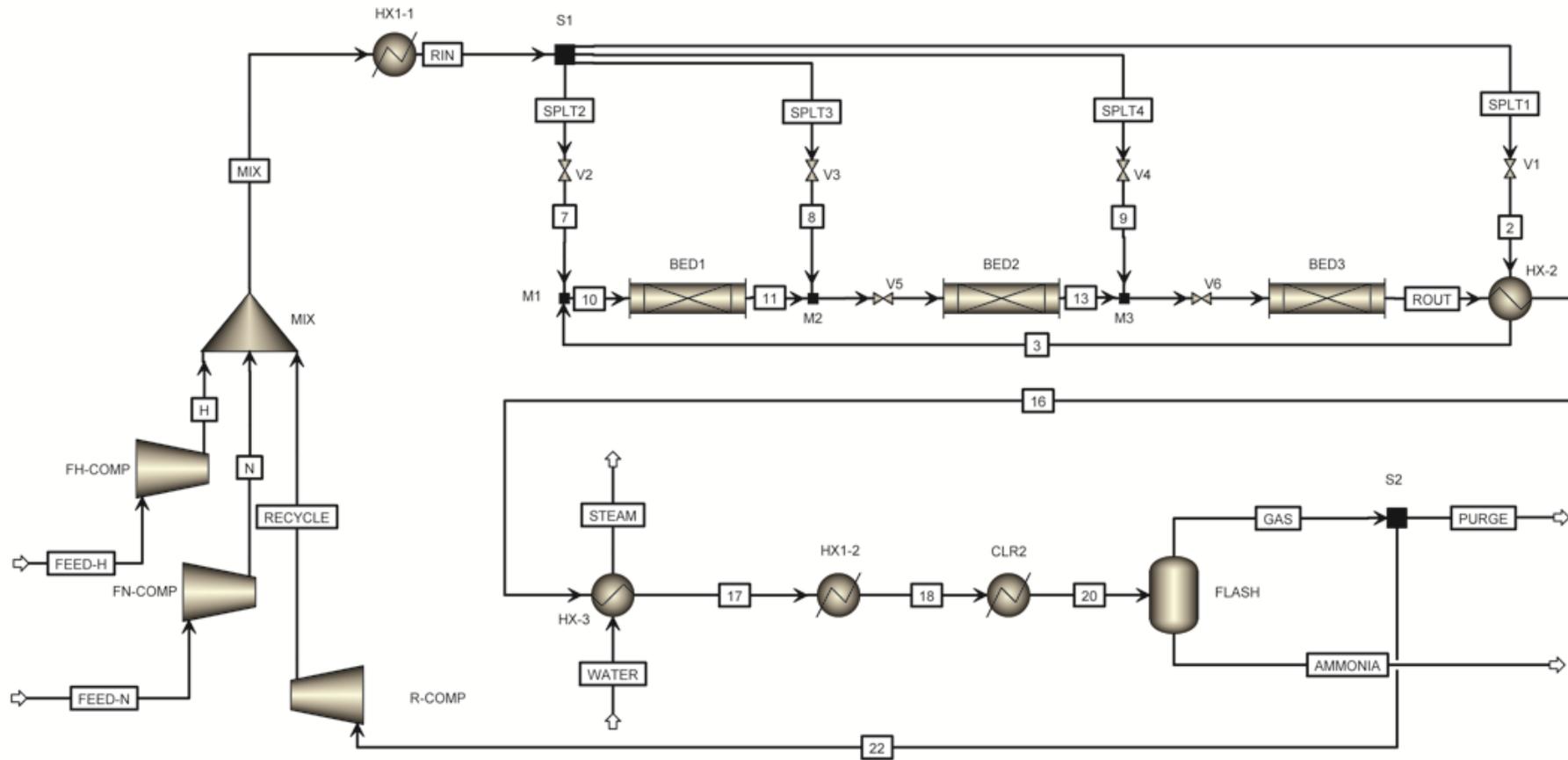


Figura 6.1. Ciclo de Síntesis de Amoníaco.

Tabla 6.1. Principales Corrientes del Ciclo de Síntesis de Amoníaco

	Temperatura (°C)	Presión (bar)	Flujo Molar (kmol/hr)						Composición (fracción molar)				
			H2	N2	H3N	CH4	AR	TOTAL	H2	N2	H3N	CH4	AR
FEED-H	17,00	23,10	6.734,20	0,00	0,00	29,83	0,00	6.764,02	0,9960	0,0000	0,0000	0,0040	0,0000
FEED-N	17,00	23,10	0,00	2.205,40	0,00	0,00	26,61	2.232,02	0,0000	0,9880	0,0000	0,0000	0,0120
RIN	231,70	206,96	25.329,80	7.432,32	3.744,46	464,74	375,14	37.346,46	0,6780	0,1990	0,1000	0,0120	0,0100
ROUT	475,70	200,76	19.425,18	5.464,11	7.680,86	464,63	375,09	33.409,88	0,5810	0,1640	0,2300	0,0140	0,0110
16	409,30	199,76	19.425,18	5.464,11	7.680,86	464,63	375,09	33.409,88	0,5810	0,1640	0,2300	0,0140	0,0110
20	40,00	200,00	19.425,18	5.464,11	7.680,86	464,63	375,09	33.409,88	0,5810	0,1640	0,2300	0,0140	0,0110
GAS	40,50	196,28	19.370,42	5.444,71	3.900,48	453,04	363,05	29.531,69	0,6560	0,1840	0,1320	0,0150	0,0120
PURGE	40,50	196,28	774,82	217,79	156,02	18,12	14,52	1.181,27	0,6560	0,1840	0,1320	0,0150	0,0120
RECYCLE	47,50	207,96	18.595,60	5.226,92	3.744,46	434,92	348,53	28.350,42	0,6560	0,1840	0,1320	0,0150	0,0120
AMMONIA	40,50	196,28	54,77	19,41	3.780,38	11,59	12,05	3.878,19	0,0140	0,0050	0,9750	0,0030	0,0030

Capítulo 6: Concepto de MEN como Heurística en la Síntesis de Amoníaco

Existen diferentes tipos de membranas que presentan una permeabilidad selectiva entre hidrógeno y nitrógeno a esta temperatura. En la literatura se utilizan membranas de Zeolita, Carbón, Sílice y aleaciones metálicas para separaciones de este tipo. Por lo general, las membranas se desarrollan a medida para cada aplicación en particular, y aunque no hay una específica para nuestro caso, notamos que una membrana cerámica de Zeolita ZSM-5 es capaz de operar en nuestras condiciones. En la literatura⁴² se reporta una membrana Cerámica de Zeolita ZSM-5 que posee una permeancia para el hidrógeno del orden de $0,360 \text{ kmol}/(\text{m}^2 \cdot \text{bar} \cdot \text{hr})$ con una selectividad ideal de gases puros respecto al nitrógeno de 61. Con lo cual para el nitrógeno corresponde una permeabilidad de gas puro del orden de $0,00590 \text{ kmol}/(\text{m}^2 \cdot \text{bar} \cdot \text{hr})$. Si bien las permeabilidades y selectividad en general varían con la presión y temperatura, aquí las utilizaremos sin considerar dichas variaciones por carecer de datos para realizar la extrapolación. Utilizar estos valores de permeabilidad y selectividad nos permite aproximar la performance que tendría esa membrana en nuestro caso para ejemplificar nuestra metodología de integración.

Se realizaron diferentes análisis de sensibilidad en el ciclo de síntesis de amoníaco, a partir de los cuales se consideró conveniente estudiar el proceso para un área de intercambio en el rango de 0 a 1000 m^2 . A la entrada del reactor se mantuvo constante la relación H_2/N_2 , y la cantidad estos dos reactivos, igual a la del proceso sin el intercambiador de materia. Esto se logró controlando la cantidad de entrada fresca de estos dos componentes al ciclo de síntesis mientras se varía el área de intercambio. Con esto se mantuvieron las condiciones iniciales de reacción del caso original, pero permitiendo que el avance de la reacción sea distinto. En la **Tabla 6.2** observamos los flujos molares de hidrógeno y nitrógeno transferidos en el equipo intercambiador y En la **Figura 6.2** se observa el nuevo flowsheet del proceso con este equipo.

Al analizar este equipo intercambiador de materia, observamos que al aumentar el área de intercambio, la cantidad de hidrógeno transferido crece rápidamente hasta alcanzar un máximo, como se aprecia en la **Figura 6.3**. El máximo se alcanza con 500 m^2 de área de intercambio, luego

Capítulo 6: Concepto de MEN como Heurística en la Síntesis de Amoníaco

la cantidad de hidrógeno transferida comienza a decrecer levemente. Al aumentar el área de intercambio, no solo aumenta la cantidad de hidrógeno transferido, sino que también aumenta la cantidad de nitrógeno transferido en sentido contrario. Esto hace que haya menos nitrógeno en la corriente pobre en hidrógeno y por lo tanto, con una menor cantidad de hidrógeno transferido, la fracción molar del hidrógeno en dicha corriente es mayor. Esto produce que el gradiente de presión parcial para el hidrógeno (la fuerza impulsora) sea menor y tienda a anularse (entre la salida de la corriente pobre y la entrada de la corriente rica) con una menor cantidad de hidrógeno transferido. De esta forma, se limita el intercambio de hidrógeno.

Tabla 6.2. Hidrógeno y Nitrógeno Transferido

Área (m ²)	H2 Transferido (kmol/hr)	N2 Transferido (kmol/hr)
0	0,00	0,00
50	1192,57	-34,15
100	1729,73	-58,65
150	2039,09	-79,81
200	2231,95	-99,16
250	2356,34	-117,51
300	2437,06	-135,25
350	2488,38	-152,50
400	2519,35	-169,41
450	2536,26	-186,02
500	2542,82	-202,63
550	2541,99	-219,06
600	2535,97	-235,12
650	2525,51	-251,56
700	2512,28	-267,72
750	2496,91	-283,89
800	2479,81	-300,03
850	2461,58	-316,12
900	2442,50	-332,17
950	2422,58	-348,21
1000	2402,15	-364,25

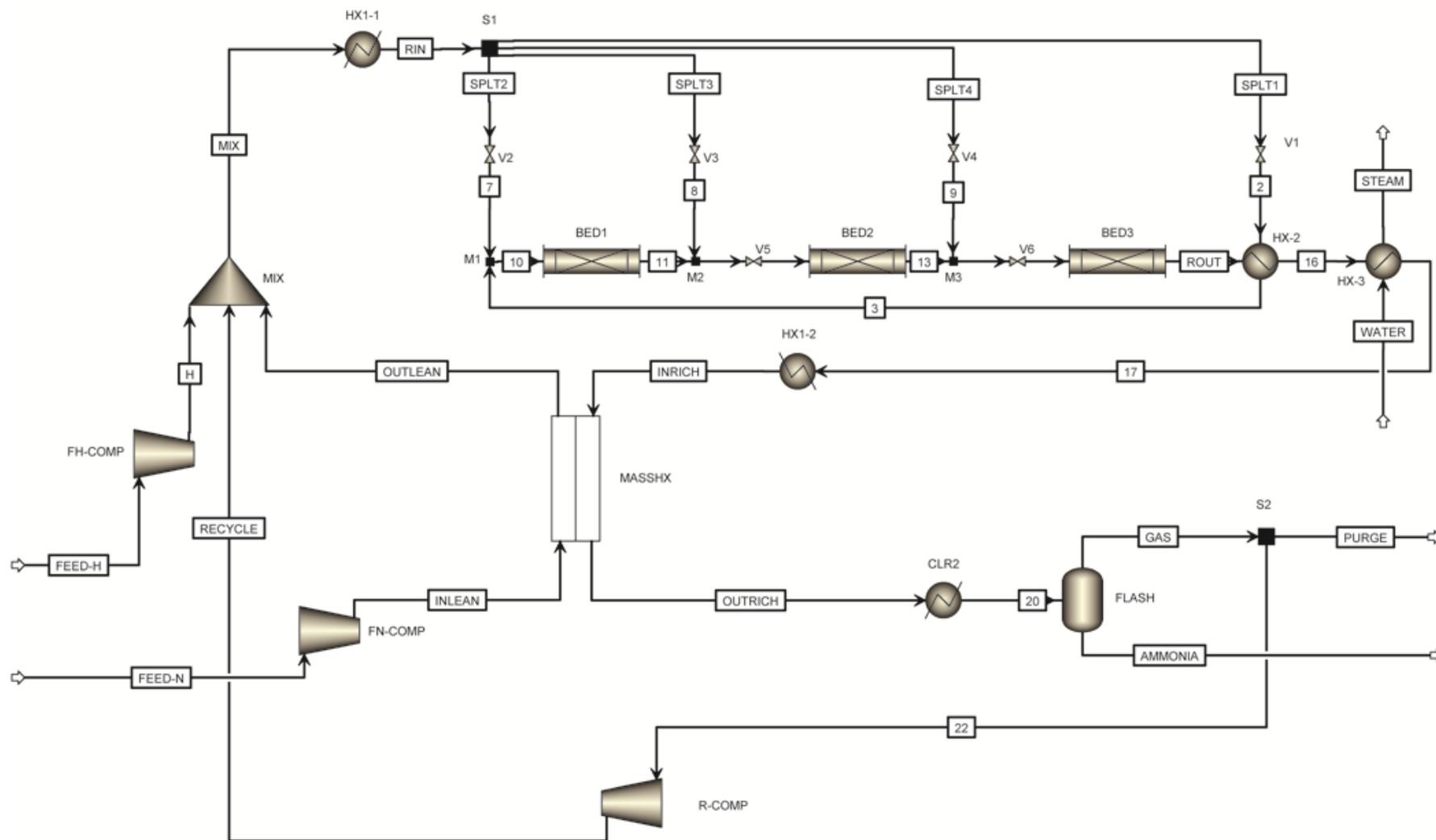


Figura 6.2. Flowsheet con el Intercambiador a Contracorriente.

Capítulo 6: Concepto de MEN como Heurística en la Síntesis de Amoníaco

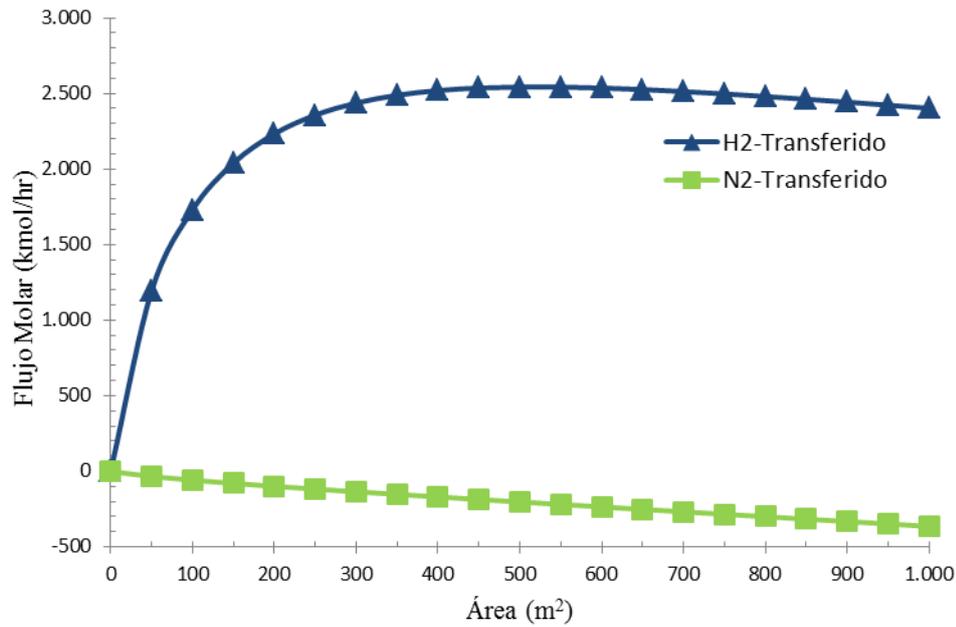


Figura 6.3. Hidrógeno y Nitrógeno Transferido.

La explicación de este pico en el flujo de hidrógeno a través de la membrana se encuentra en los perfiles de concentración que se originan en el intercambiador de materia, al incrementar el área.

Estos se grafican de la **Figura 6.4.a** a la **6.4.c**.

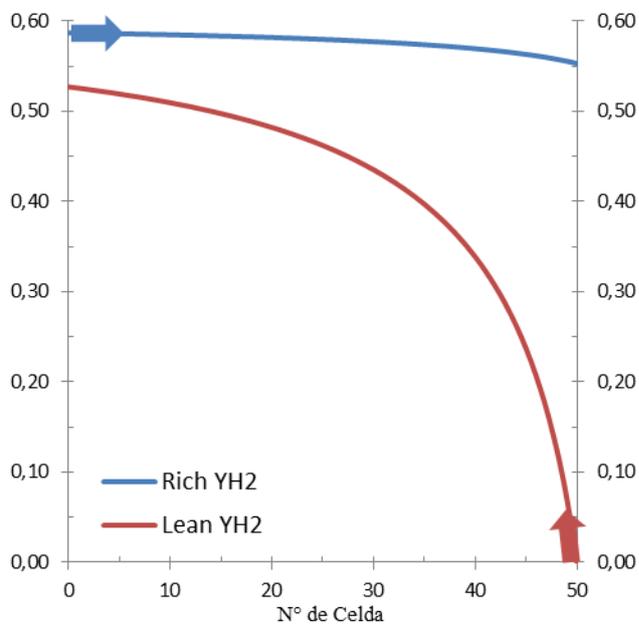


Figura 4.4. (a) Perfil de concentraciones en el intercambiador de materia con 250 m² de área.

Capítulo 6: Concepto de MEN como Heurística en la Síntesis de Amoníaco

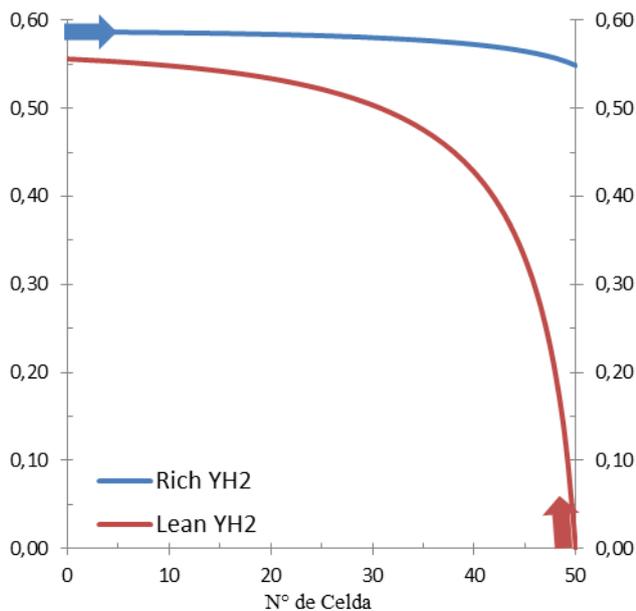


Figura 4.4. (b) Perfil de concentraciones en el intercambiador de materia con 500 m² de área.

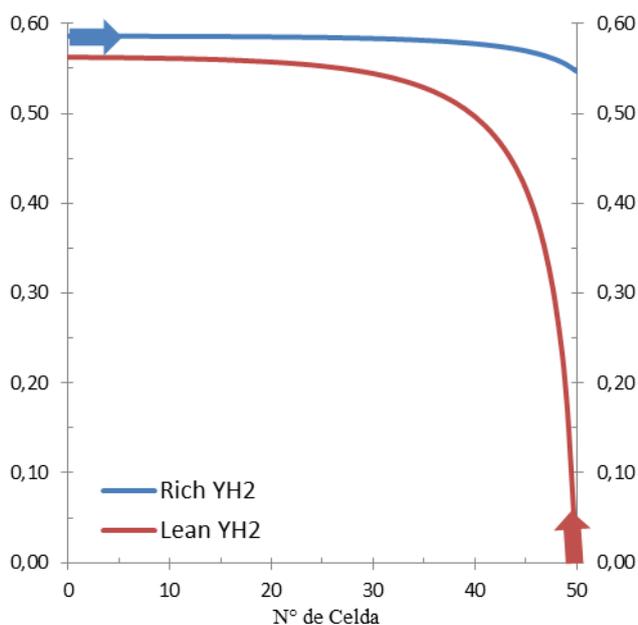


Figura 6.4. (c) Perfil de concentraciones en el intercambiador de materia con 1.000 m² de área.

En caso de que no existiera un flujo de nitrógeno desde L hacia R no existiría un pico. Para simplificar el análisis supongamos que la presión total en ambos lados de la membrana fuera la misma, de manera que las diferencias en y_{H_2} fuesen la fuerza impulsora (de hecho son las presiones parciales).

Capítulo 6: Concepto de MEN como Heurística en la Síntesis de Amoníaco

En este caso, la máxima cantidad de hidrógeno transferible sería de 3.100,13 kmol/hr que es la cantidad tal que sumada a la corriente L de entrada, originaría que su concentración de salida fuese $y_{H_2} = 0,5814$ (igual a la concentración de entrada de la corriente R). En este extremo del intercambiador cesaría la fuerza impulsora para la transferencia, y el área de membrana requerida sería infinita. En el otro extremo, esa cantidad máxima de hidrógeno transferible ocasionaría una concentración de salida de $y_{H_2} = 0,5386$ en la corriente rica R con una fuerza impulsora aún apreciable respecto a la concentración de entrada de la corriente L con $y_{H_2} = 0,00$.

Analizando el resultado de las simulaciones de la **Tabla 6.2** vemos que el flujo máximo de hidrógeno que se alcanza con un área de 500 m² es de 2542,82 kmol/hr. Las simulaciones toman en cuenta el flujo de nitrógeno de L hacia R que según se observa en la **Figura 6.3** se incrementa casi linealmente con el área. Este flujo (aunque mucho menor que el de hidrógeno) contribuye a reducir y_{H_2} en R e incrementar y_{H_2} en L. Al incrementar el área de intercambio las fuerzas impulsoras se reducen a lo largo de todo el equipo. En el extremo en que ingresa R porque la salida de L tiene un y_{H_2} mayor por la pérdida de nitrógeno sufrida a lo largo del equipo. En el extremo en que egresa R porque su propia y_{H_2} es menor por el nitrógeno recibido a lo largo del equipo. La reducción de la fuerza impulsora al incrementar el área, en el caso de que sólo se transfiera hidrógeno ocasionaría que su flujo tendiera asintóticamente a un máximo. Al agregar el efecto de la transferencia de nitrógeno ocasiona que luego de pasar por un máximo, el flujo de hidrógeno comience a reducirse.

Ahora analizamos la corriente de reciclo (que es la salida de la corriente rica del intercambiador). En la **Tabla 6.3** se tabulan los caudales molares de los componentes principales de dicha corriente y se los grafica en la **Figura 6.5**. Lo primero que notamos en esta figura es una reducción en el caudal de reciclo del compresor. A medida que se aumenta el área de intercambio, disminuye el caudal, hasta llegar a un mínimo donde se obtiene una reducción del 9,09%. A partir del cual, el caudal comienza a aumentar levemente. Esto está asociado a la transferencia de hidrógeno y nitrógeno

Capítulo 6: Concepto de MEN como Heurística en la Síntesis de Amoníaco

descrita anteriormente. Al ser la membrana permeable en los dos sentidos, el nitrógeno de la corriente pobre (pobre en hidrógeno, pero rica en nitrógeno) permea hacia la corriente rica. Esta permeación de nitrógeno, es fuertemente influenciada por la selectividad de la membrana, y las concentraciones de nitrógeno en las respectivas corrientes seleccionadas para realizar el intercambio de hidrógeno. Para este proceso, la corriente de reciclo alcanza el mínimo caudal para un área de intercambio de 400 m², que no coincide con el valor del área para la máxima transferencia de hidrógeno.

Tabla 6.3. Principales Caudales Molares en la Corriente de Reciclo

Área (m ²)	Recycle (kmol/hr)	H2-Recycle (kmol/hr)	N2-Recycle (kmol/hr)	NH3-Recycle (kmol/hr)
0	28.355,33	18.594,86	5.226,67	3.745,69
50	27.077,50	17.450,00	5.260,82	3.597,20
100	26.513,77	16.934,27	5.285,32	3.532,40
150	26.197,03	16.637,36	5.306,48	3.496,40
200	26.008,83	16.452,08	5.325,83	3.475,67
250	25.893,58	16.332,69	5.344,19	3.463,29
300	25.825,27	16.255,40	5.361,92	3.456,30
350	25.789,71	16.206,25	5.379,17	3.453,25
400	25.776,53	16.176,57	5.396,09	3.452,85
450	25.777,93	16.160,17	5.412,69	3.454,12
500	25.791,09	16.154,28	5.429,30	3.456,73
550	25.812,11	16.155,31	5.445,74	3.460,27
600	25.837,38	16.160,45	5.461,80	3.464,27
650	25.869,72	16.171,24	5.478,23	3.469,15
700	25.904,16	16.184,00	5.494,40	3.474,28
750	25.940,99	16.198,98	5.510,56	3.479,68
800	25.980,06	16.215,59	5.526,70	3.485,36
850	26.019,98	16.233,21	5.542,79	3.491,13
900	26.060,72	16.251,61	5.558,84	3.496,97
950	26.103,30	16.270,74	5.574,88	3.503,16
1.000	26.146,57	16.290,40	5.590,92	3.509,43

Capítulo 6: Concepto de MEN como Heurística en la Síntesis de Amoníaco

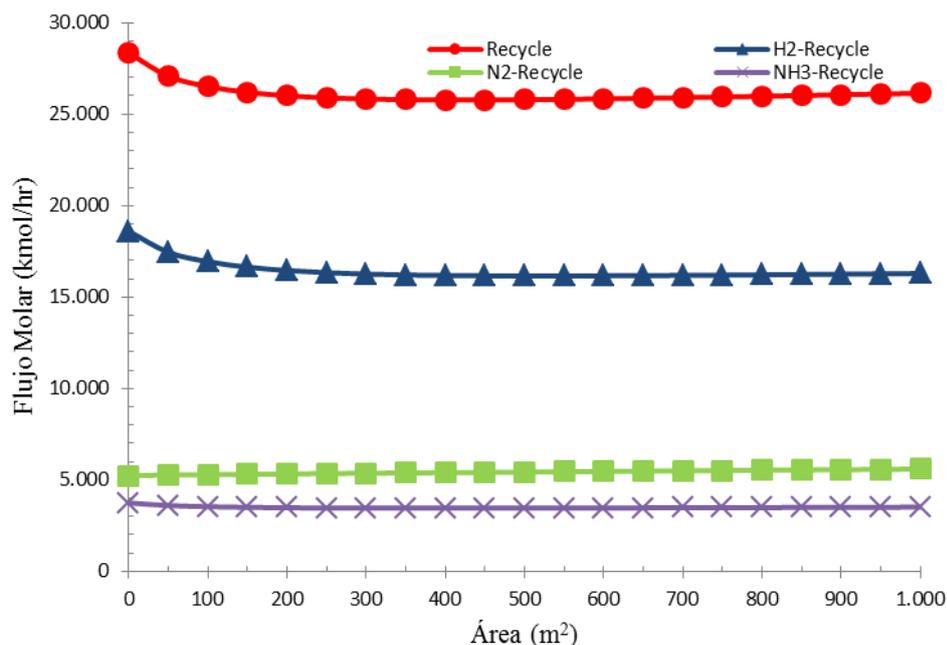


Figura 6.5. Principales Caudales Molares en la Corriente de Reciclo.

Este intercambio de hidrógeno y nitrógeno entre la salida y entrada del reactor, modifica la estructura de reciclo y produce cambios que afectan a todo el ciclo de síntesis de amoníaco. En la **Tabla 6.4** se observa como varían los valores de las entradas y salidas de este ciclo. También se observan las potencias de los compresores de entrada (FH-COMP y FN-COMP) y de reciclo (Rec-COMP).

Tabla 6.4. Entradas, Salidas y Potencias de Compresores

Área (m ²)	FEED-H (kg/hr)	FEED-N (kg/hr)	PURGE (kg/hr)	AMMONIA (kg/hr)	Frac-NH3 (w/w)	FH-COMP (kW)	FN-COMP (kW)	Rec-COMP (kW)
0	14.054,97	62.849,41	11.194,96	65.710,35	0,9799	19.894,67	6.553,24	1.756,65
50	13.955,81	62.929,44	11.014,60	65.874,90	0,9792	19.754,31	6.561,59	1.675,87
100	13.911,13	62.978,51	10.945,82	65.948,40	0,9789	19.691,07	6.566,70	1.640,13
150	13.885,73	63.017,71	10.916,17	65.993,32	0,9787	19.655,12	6.570,79	1.620,09
200	13.868,72	63.045,09	10.904,58	66.012,44	0,9785	19.631,04	6.573,65	1.607,97
250	13.858,42	63.073,45	10.904,73	66.025,92	0,9785	19.616,46	6.576,60	1.600,55
300	13.850,11	63.091,75	10.913,99	66.034,12	0,9784	19.604,70	6.578,51	1.596,31
350	13.847,21	63.122,16	10.926,83	66.042,48	0,9784	19.600,60	6.581,68	1.593,89
400	13.844,52	63.144,61	10.943,77	66.052,17	0,9783	19.596,78	6.584,02	1.592,96
450	13.842,84	63.165,48	10.962,81	66.050,54	0,9783	19.594,41	6.586,20	1.592,99
500	13.842,03	63.185,88	10.983,44	66.046,07	0,9783	19.593,27	6.588,33	1.593,72
550	13.841,72	63.205,25	11.005,25	66.047,20	0,9783	19.592,82	6.590,34	1.594,96
600	13.841,93	63.224,65	11.027,85	66.038,69	0,9783	19.593,12	6.592,37	1.596,56
650	13.842,71	63.244,92	11.051,45	66.034,35	0,9783	19.594,22	6.594,48	1.598,44
700	13.843,52	63.264,01	11.075,51	66.029,52	0,9782	19.595,38	6.596,47	1.600,52

Capítulo 6: Concepto de MEN como Heurística en la Síntesis de Amoníaco

750	13.844,70	63.283,79	11.100,29	66.025,77	0,9782	19.597,05	6.598,53	1.602,78
800	13.845,81	63.302,52	11.125,27	66.020,45	0,9782	19.598,61	6.600,49	1.605,15
850	13.846,99	63.321,09	11.149,99	66.014,96	0,9782	19.600,29	6.602,42	1.607,58
900	13.848,49	63.340,68	11.175,58	66.009,37	0,9782	19.602,40	6.604,47	1.610,09
950	13.849,93	63.359,70	11.201,19	66.004,91	0,9782	19.604,44	6.606,45	1.612,66
1.000	13.851,50	63.379,14	11.226,45	66.000,27	0,9782	19.606,67	6.608,48	1.615,22

Las variaciones en las corrientes son menores, y en ningún caso superan el 1,52 %. Pero como se trata de caudales muy grandes, estas mínimas variaciones representan grandes cantidades de los componentes en juego, por lo que procedemos a analizarlas a continuación. En todos los casos los flujos de hidrógeno y nitrógeno que ingresan al reactor son los mismos. Si analizamos la entrada de hidrógeno al ciclo de síntesis, tenemos que se produce una disminución del consumo de éste al aumentar el área hasta alcanzar un mínimo con 550 m² y una disminución del 1,52%. En cambio, la cantidad de entrada de nitrógeno, siempre es creciente al aumentar el área. En el rango analizado aumenta un 0,84%. Esto se corresponde con que, al perder nitrógeno y ganar hidrógeno en el nuevo equipo, el reciclado (y por tanto también la purga) tienen una menor composición en hidrógeno y mayor en nitrógeno. Las gráficas para estas corrientes se observan en las **Figuras 6.6** y **6.7**.

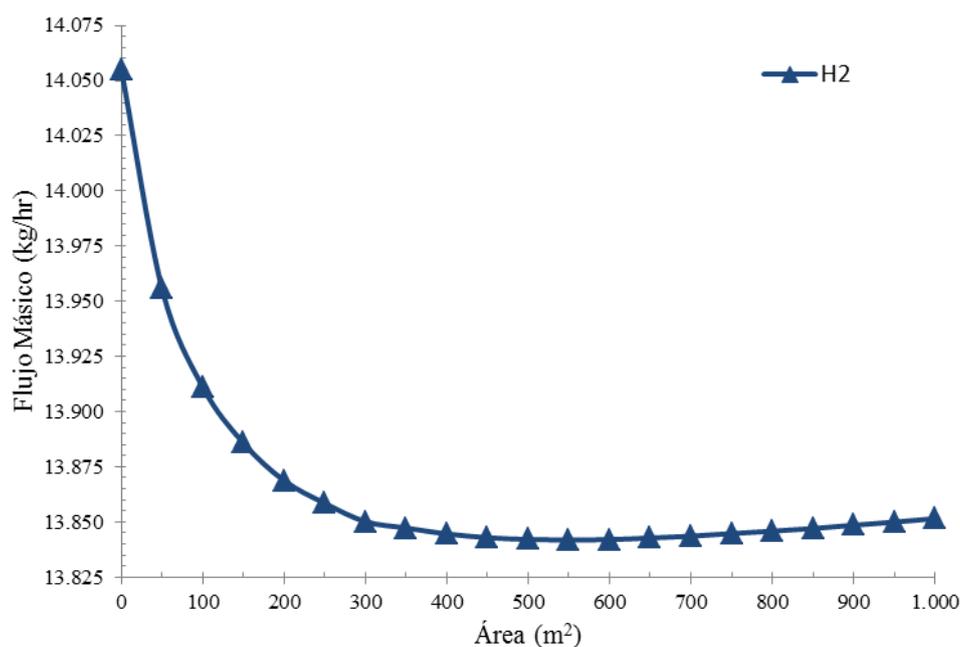


Figura 6.6. Entrada de Hidrógeno (H₂).

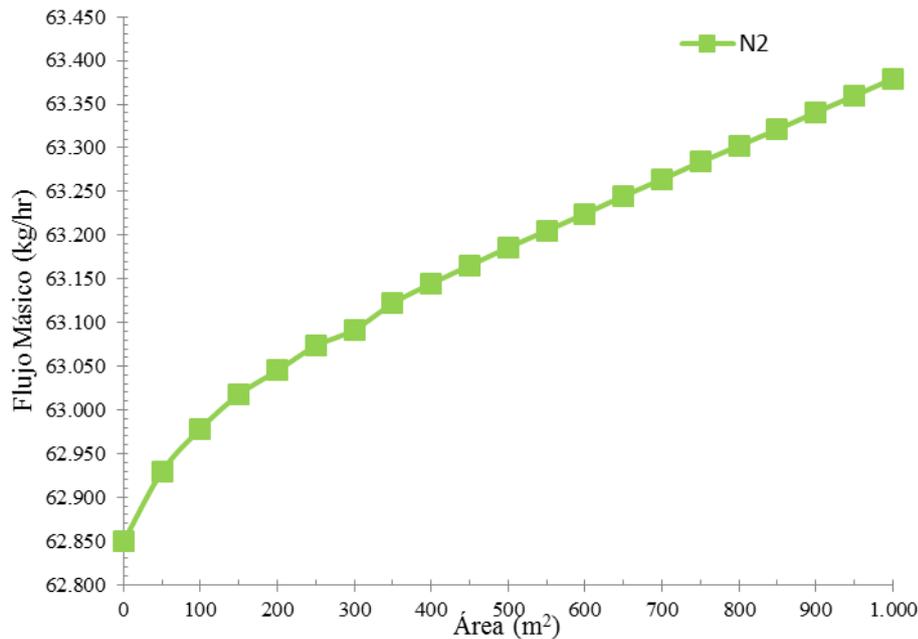


Figura 6.7. Entrada de Nitrógeno (N2).

Con respecto a la cantidad de amoníaco líquido que se obtiene en la corriente de salida del separador FLASH (AMMONIA), vemos en la **Figura 6.8** que la misma crece hasta alcanzar un máximo. Esta aumenta hasta un 0,52% con 400 m² de superficie de intercambio. El aumento de amoníaco es causado porque al recircularse hidrógeno, libre de gases inertes, la reacción avanza un poco más en el reactor. La reacción siempre avanza al aumentar el área de intercambio, aunque no se ve reflejado en la cantidad de amoníaco líquido que se recupera en el separador FLASH. Esto es debido a que al ser la corriente de salida gaseosa (GAS) del separador FLASH mayor, mayor es la cantidad de amoníaco que se separa con ella. Por lo tanto, la cantidad de amoníaco líquido que se recupera comienza decrecer levemente a partir de los 400 m² área de intercambio. El amoníaco recuperado en la corriente gaseosa (GAS), se recicla luego de la purga, y aumenta la cantidad de amoníaco a la entrada del reactor. Este efecto de mayor cantidad de amoníaco en la entrada del reactor sería mayor en el caso de transferirse algo de amoníaco hacia la alimentación en el nuevo equipo de intercambio. Este efecto no se modeló por carecerse de valores de permeabilidad para este compuesto. Tampoco se modeló la pequeña transferencia de metano que se puede generar en el nuevo equipo, ya que esto no afecta nuestros resultados.

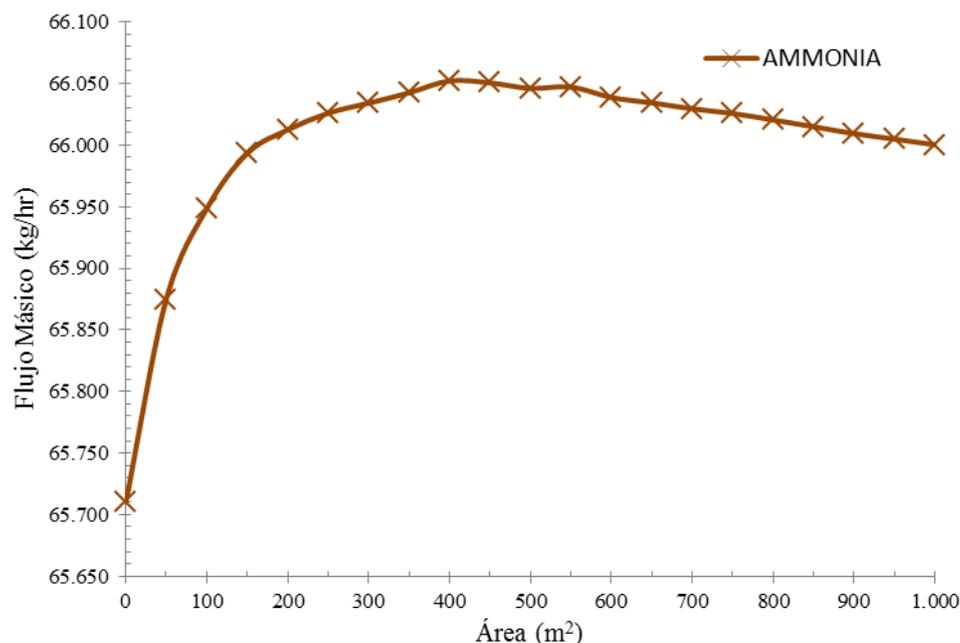


Figura 6.8. Corriente de Salida de Amoníaco (AMMONIA).

Luego de analizar diferentes parámetros, notamos que todos varían con el área, pero encuentran sus valores óptimos con diferentes áreas de intercambio. Por lo tanto, para hallar el área óptima de intercambio para el proceso, hay que analizar todas las variaciones en conjunto y estimar su impacto en el costo del proceso.

6.4. Análisis de Costos

La ventaja principal que presenta la inclusión de un intercambio de materia a contracorriente es que el subsecuente sistema de separación y reciclaje es de menor tamaño. Ahora bien, este menor tamaño debe compensar el costo de instalación del equipo de intercambio de materia.

Para analizar la conveniencia o no de la implementación del concepto de MEN en la estructura de reciclaje y sistema de separación, y determinar el área de intercambio óptima, hay que analizar los costos. En este trabajo, analizamos el Costo Total Anualizado y el Ahorro Neto Anual. Dentro del CTA consideramos los costos totales de operación e instalación de todos los compresores. No consideramos el costo del reactor, ni el separador flash. A los mismos los consideramos de dimensiones fijas y por lo tanto sus costos no varían. También consideramos la generación de vapor y las variaciones en las corrientes de entrada y salida con sus costos asociados. Tomamos como

Capítulo 6: Concepto de MEN como Heurística en la Síntesis de Amoníaco

valores para las corrientes los siguientes: Hidrógeno, 0,5058 US\$/kg; Nitrógeno, 0,010 US\$/kg; Amoníaco, 0,200 US\$/kg; Purga, 0,010 US\$/kg; Vapor, 0,017 US\$/kg.

Los compresores para síntesis de amoníaco suelen tener diseños específicos y aprovechan la generación de vapor del proceso.⁴⁵ Nosotros por simplicidad, consideraremos a los compresores como centrífugos impulsados por motores eléctricos. Para determinar los costos de instalación de los compresores usamos las correlaciones de Douglas,² donde M&S es el índice de inflación Marshal and Swift (M&S=1477,7 para el año 2009) y Fd es el factor de diseño (Fd=1 para motocompresor centrífugo). Bhp es la potencia necesaria al eje (Brake horsepower) del compresor que calculamos con Aspen Plus V7.2 considerando una eficiencia isotrópica de 0,72. La expresión para determinar el costo de instalación del compresor es:

$$\text{Compressor Installed Cost(\$)} = \left(\frac{\text{M\&S}}{280} \right) \cdot 517,5 \cdot (\text{bhp})^{0,82} \cdot (2,11 + \text{Fd})$$

Para el costo de instalación del equipo de membrana y el de las membranas cerámicas de Zeolita nos referimos a Caro et al.,⁴³ quienes reportan que es alrededor de US\$ 3000 por m² de área, pero es común utilizar un valor 10 veces menor asumiendo que los costos de este tipo de membrana bajarán rápidamente al intensificarse su uso.⁴⁴ Por lo tanto, para determinar el costo de instalación de un equipo de membranas de Zeolita se utiliza un costo para el módulo de US\$ 300 por m² y un factor de instalación de 3,7. Con estos valores se obtiene un costo de instalación alrededor de US\$ 1110 por m². Los costos de instalación son anualizados utilizando un Capital Charge Factor de 0,351. Para determinar la energía consumida por los compresores consideramos una eficiencia de 0,9 y un costo de la energía eléctrica de 0,07 US\$/(kW·hr).

Tomando el Ahorro Anual Total (Total Annual Savings) y restando el Costo Total Anualizado obtenemos el Ahorro Anual Neto (Net Annual Savings). Comparando este valor en un rango de áreas entre 0 y 1000 m², podemos determinar el óptimo y el valor del área en que se encuentra. En la **Tabla 6.5** tabulamos los costos que describimos en esta sección y los graficamos en la **Figura 6.9**.

Capítulo 6: Concepto de MEN como Heurística en la Síntesis de Amoníaco

Tabla 6.5. Variación de los Costos entre 0 y 1000 m² de área

Renta Corrientes (US\$)	Costos Corrientes (US\$)	Consumo H2-COMP (US\$)	Costo H2-COMP (US\$)	Consumo N2-COMP (US\$)	Costo N2-COMP (US\$)	Consumo Rec-COMP (US\$)	Costo Rec-COMP (US\$)	Costo Membrana (US\$)	CTA (US\$)	Net Annual Saving (US\$)
109.970.198	61.899.976	12.378.909	36.170.529	4.077.573	14.550.729	1.093.029	4.943.484	0	98.987.811	10.982.387
110.166.263	61.505.128	12.291.572	35.961.136	4.082.765	14.565.920	1.042.762	4.756.277	55.000	98.345.982	11.820.282
110.250.936	61.328.269	12.252.221	35.866.706	4.085.948	14.575.232	1.020.527	4.672.951	110.000	98.070.901	12.180.034
110.302.121	61.228.640	12.229.853	35.813.004	4.088.492	14.582.671	1.008.057	4.626.080	165.000	97.925.593	12.376.528
110.321.586	61.161.987	12.214.869	35.777.018	4.090.268	14.587.867	1.000.517	4.597.688	220.000	97.836.724	12.484.862
110.335.773	61.122.590	12.205.800	35.755.235	4.092.108	14.593.247	995.901	4.580.284	275.000	97.792.921	12.542.852
110.343.231	61.090.432	12.198.482	35.737.656	4.093.295	14.596.719	993.259	4.570.320	330.000	97.762.846	12.580.384
110.352.900	61.081.126	12.195.926	35.731.517	4.095.268	14.602.488	991.752	4.564.632	385.000	97.768.629	12.584.271
110.365.665	61.072.022	12.193.554	35.725.817	4.096.725	14.606.747	991.174	4.562.451	440.000	97.776.065	12.589.600
110.362.168	61.066.899	12.192.075	35.722.265	4.098.079	14.610.706	991.195	4.562.530	495.000	97.790.314	12.571.854
110.355.130	61.065.275	12.191.367	35.720.562	4.099.402	14.614.574	991.647	4.564.236	550.000	97.810.421	12.544.709
110.356.710	61.065.548	12.191.089	35.719.895	4.100.659	14.618.248	992.419	4.567.151	605.000	97.833.829	12.522.881
110.344.017	61.067.949	12.191.274	35.720.338	4.101.918	14.621.928	993.414	4.570.904	660.000	97.860.737	12.483.279
110.337.106	61.072.729	12.191.961	35.721.990	4.103.232	14.625.770	994.582	4.575.311	715.000	97.891.467	12.445.639
110.330.602	61.077.557	12.192.680	35.723.716	4.104.471	14.629.391	995.882	4.580.214	770.000	97.922.456	12.408.146
110.324.737	61.083.909	12.193.718	35.726.210	4.105.755	14.633.142	997.284	4.585.501	825.000	97.955.884	12.368.853
110.317.046	61.089.876	12.194.690	35.728.547	4.106.970	14.636.692	998.759	4.591.060	880.000	97.988.835	12.328.211
110.309.565	61.096.154	12.195.733	35.731.053	4.108.175	14.640.214	1.000.269	4.596.752	935.000	98.022.291	12.287.273
110.300.997	61.103.772	12.197.051	35.734.218	4.109.445	14.643.927	1.001.833	4.602.645	990.000	98.057.849	12.243.149
110.294.668	61.111.118	12.198.318	35.737.263	4.110.680	14.647.533	1.003.430	4.608.661	1.045.000	98.093.045	12.201.623
110.288.371	61.119.039	12.199.704	35.740.591	4.111.941	14.651.219	1.005.029	4.614.680	1.100.000	98.129.090	12.159.281

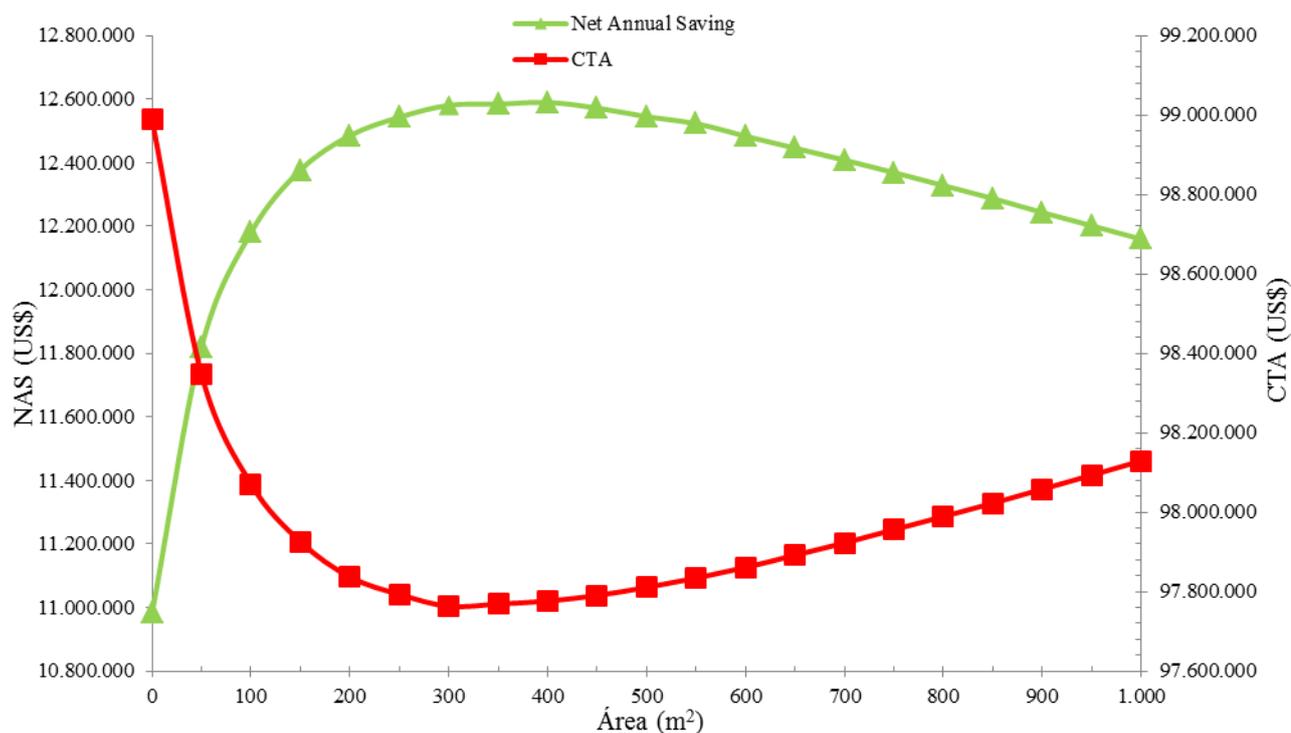
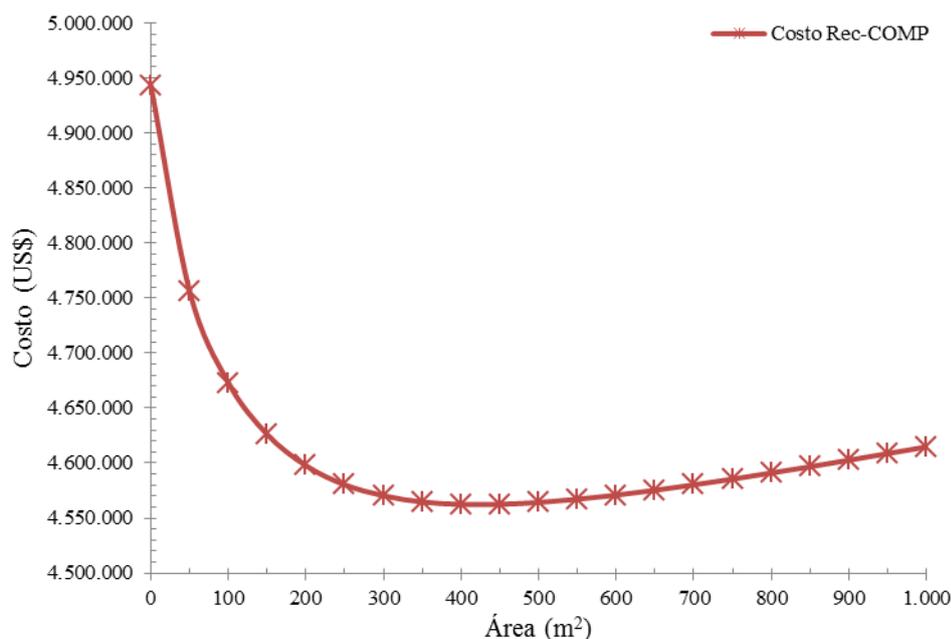


Figura 6.9. Ahorro Neto Anual y Costo Total Anualizado.

En la gráfica se observa que el CTA encuentra un mínimo a un área de 300 m² con una reducción respecto al proceso sin la incorporación del intercambiador del 1,24%. Esto representa una reducción porcentual muy pequeña del CTA, debido al alto costo de las membranas y a que sólo el compresor de reciclado R-COMP es el que se reduce notoriamente. Si analizamos el costo de este compresor, notamos que el mismo se reduce hasta un 7,71%, como se muestra en la **Figura 6.10**. Por otro lado, el Ahorro Neto Anual alcanza un máximo a un área de 400 m², con un aumento del 14,63 % respecto al caso tradicional. Si bien este es un porcentaje pequeño, representa US\$ 1.607.212,73.

**Figura 6.10.** Costo del Compresor de Reciclado (Rec-COMP).

6.5. Conclusiones

Este capítulo extiende la discusión sobre la incorporación de los conceptos de redes de intercambio de materia en el procedimiento de diseño jerárquico de procesos de Douglas,^{1,2} al momento de sintetizar la estructura de reciclado y el sistema de separación.

En este capítulo se aplicó el procedimiento propuesto, al diseño de un ciclo de síntesis de amoníaco. Seleccionamos como corrientes de intercambio, la salida del reactor después de ser

Capítulo 6: Concepto de MEN como Heurística en la Síntesis de Amoníaco

enfriada y la entrada de nitrógeno luego de ser comprimida. Variando el área de intercambio se analizó cómo se comportaron diferentes variables del proceso. Al analizar cuantitativamente los resultados obtenidos en el ejemplo presentado, se observó una reducción en el tamaño del sistema de separación y reciclo. Con un área de 400 m², el caudal de reciclo se disminuyó en un 9,09%, dando una reducción del costo del compresor de reciclo del 7,71%. Independientemente de ello, debido al alto costo de las membranas de zeolita y a su moderada selectividad, el óptimo global se alcanza con 400 m², obteniendo un incremento del 14,63% del Ahorro Neto Anual.

En el proceso estudiado, los beneficios que se obtienen al incorporar el concepto de MEN en la estructura de reciclo y sistema de separación, son modestos, debido a que en el ciclo de síntesis de amoníaco no se tiene una fuerza impulsora lo suficientemente importante (para el hidrógeno) para facilitar el intercambio. A su vez, se trata de una reacción de equilibrio en la cual los reactivos están casi en proporciones estequiométricas y la reacción sólo avanza alrededor de entre un 25-35 % en el reactor (casi alcanzándose el equilibrio), teniendo que recircularse los dos reactivos, después de separarse el amoníaco (el cual es de muy fácil separación).

CAPÍTULO 7

Conclusiones Generales y Trabajos Futuros

Esta Tesis dio lugar al contenido de dos papers^{48,49} que se encuentran publicados en revistas científicas internacionales, y a un tercer paper que todavía no se decidió a que revista del área enviarlo. A su vez, extractos de esta Tesis se publicaron en el congreso internacional “20th European Symposium on Computer Aided Process Engineering” (ESCAPE20) y en el “Congreso Argentino de Ingeniería Química 2010” (CAIQ2010).

Esta Tesis presentó un procedimiento para la síntesis de un nuevo proceso a ser integrado a un ambiente industrial ya existente. El procedimiento toma como entrada la información sobre los procesos ya instalados, de modo que las decisiones requeridas para completar el diseño del nuevo proceso sean tomadas considerando este ambiente local.

El enfoque combina el procedimiento de diseño jerárquico de procesos de Douglas^{1,2} con las metodologías de integración de materia (Fuente-Sumidero y Síntesis de Redes de Intercambio de Materia), aplicando ideas conceptuales de un enfoque en el otro. Encontramos que la metodología Fuente-Sumidero, que tal como está presentada en la bibliografía se utiliza para reciclar contaminantes, es muy útil para la generación sistemática de reciclos. Para esto se le agregaron restricciones que facilitan su utilización en reciclos y en la alimentación de operaciones o procesos. También fue ampliado el concepto de interceptores de su función tradicional de intercambiar contaminantes, al concepto de operadores como procesos (disponibles o diseñados utilizando la metodología de Douglas^{1,2}) que toman las corrientes fuentes disponibles y las transforman en corrientes productos aceptables para los sumideros disponibles. Por otra parte, la metodología de

Capítulo 7: Conclusiones Generales y Trabajos Futuros

Síntesis de Redes de Intercambio de Materia es un instrumento conceptual muy útil y encuentra nuevas aplicaciones al ser usada en una etapa inicial del procedimiento de diseño jerárquico de procesos, en lugar de solamente sobre la lista final de corrientes de un proceso completamente diseñado.

En esta Tesis se compararon flowsheets alternativos de diferentes procesos propuestos por otros autores con y sin la incorporación del concepto de MEN, el que implementamos mediante módulos de membrana que contactan en contracorriente la salida con la entrada al reactor. No comparamos las diferentes alternativas entre sí porque estas ponen en práctica diferentes criterios de diseño. En el caso del proceso HDA hallamos que las alternativas propuestas por otros autores que usan unidades de membrana, las usan como separadores (una corriente de entrada, dos corrientes de salida), y no como intercambiadores de materia (dos corrientes de entrada que se ponen en contacto a contracorriente). Por ejemplo, la alternativa propuesta por Konda et al.⁴⁰ posee una separación con membrana en la corriente de reciclo principal que podría ser pensada (dentro del procedimiento de diseño de Douglas^{1,2}) como la selección de una unidad de membrana para la realizar la separación de gases (una tecnología no disponible al momento de las publicaciones originales de Douglas^{1,2}) en el nivel dos del procedimiento de diseño jerárquico (cuando se decide la estructura de reciclo y separación del flowsheet). Por otro lado, la alternativa propuesta por Bouton y Luyben³⁸ posee una separación de membrana en la purga de gas, que podría ser pensada (dentro del procedimiento de diseño de Douglas,^{1,2} modificado por Fischer et al.⁴⁸) como la selección de una operación con membrana para facilitar la integración material del proceso en el nivel 3.2 del procedimiento de diseño jerárquico (cuando se refina la integración material dentro del proceso) Aquí la unidad de membrana sería un "operador" dentro del procedimiento de integración de materia Fuente-Sumidero (una unidad de separación que cambia la composición de una corriente para permitir que la fuente de hidrógeno "purga de gas" sea aceptable para el sumidero de hidrógeno "reactor") y sin cambiar las condiciones de proceso (una característica de las decisiones jerárquicas de bajo nivel).

Capítulo 7: Conclusiones Generales y Trabajos Futuros

La metodología de síntesis de MEN usada en una etapa inicial del procedimiento de diseño genera nuevas alternativas distintas a las que generaba al ser usada al final de un proceso completamente diseñado, con una lista de corrientes definida. Al utilizar el concepto de MEN como heurística en la jerarquía de Douglas, se pueden conseguir importantes reducciones de costos asociados a la estructura de reciclo y sistemas de separación. La reducción que se puede lograr varía de proceso a proceso, pero una de las características que harían a un proceso buen candidato a beneficiarse de esta metodología, es que exista una alta concentración del componente en la corriente desde la que se desea recuperar o intercambiar este componente.

Como trabajo futuro, creemos que existe la necesidad de una mejor conceptualización de los términos "separador" e "intercambiador de materia", por la manera en que ellos van a ser aplicados dentro de diferentes técnicas de integración de materia, es decir Síntesis de MEN y Fuente-Sumidero. Por ejemplo un absorbedor de gas es seguramente un intercambiador de materia a contracorriente entre un gas y un líquido, sin embargo si la corriente líquida es un agente de separación de materia externo que debe ser regenerado y reciclado, entonces el conjunto "absorbedor - sistema de recuperación del agente externo" es un separador.

Y, con una pretensión menos teórica o conceptual, pensando en que tipo de procesos podría ser particularmente efectiva la metodología desarrollada en esta Tesis, apuntamos a procesos en donde debe reciclarse hidrógeno, porque la tecnología de membranas para permeación de gases en general, y en particular para la recuperación de hidrógeno, es un área de investigación y desarrollo muy activa. Probablemente otros procesos también podrían beneficiarse de usar a la regla heurística MEN en una etapa inicial del diseño del proceso, por lo que se debería seguir explorando su utilización en otros procesos industriales con el objetivo de lograr tanto mejoras concretas para esos procesos como también una mayor generalización de la metodología desarrollada.

APÉNDICES

CONTENIDO

- A. Análisis de Costos
- B. Modelos y Parámetros de Diseño de las Columnas de Destilación
- C. Modelo del Intercambiador de Membranas entre Líquidos
- D. Mecanismo de Transporte Para Gases a Través de Membranas
- E. Modelo Personalizado de Membrana

Apéndice A: Análisis de Costos

A.1. Costo de Equipamiento

Para estimar la contribución del equipamiento al costo del proceso, se sigue la metodología propuesta por Douglas² quien primero estima el costo de inversión de cada equipamiento mayor de la planta y luego lo anualiza con un “Capital Charge Factor” que considera la amortización del costo de inversión y adiciona un costo de mantenimiento proporcional a ese mismo costo de inversión. Para la estimación de los costos de inversión Douglas sigue la metodología de Guthrie⁵⁰ simplificada, actualizando los costos de equipos y de instalación mediante el índice Marshal & Swift publicado por la revista Chemical Engineering. Ese índice fue 280 para el año 1969 y 1477,7 para el año 2009 de manera que la actualización se hace multiplicando por un factor

$F_{M\&S} = \frac{1477,7}{280} = 5,2775$. El costo de inversión de cada equipamiento es estimado por Guthrie⁵⁰

con una fórmula del tipo:

$$\text{F.o.b. Base Equipment Cost [US\$]} = \left(\frac{M \& S_{actual}}{280} \right) \cdot \text{Unit Cost} \cdot (\text{Size})^{\text{exp}}$$

El Costo de Compra Base de los equipos (F.o.b. Base Equipment Cost) posteriormente es corregido con una serie de factores según el diseño, F_d ; el tipo de material, F_m y presión a la que están sometidos, F_p . Todos estos factores son considerados con diferente arreglo multiplicando el costo Base por un factor de construcción F_c . Las unidades de las áreas y longitudes de los equipos están en $[m^2]$ y $[m]$ respectivamente.

El costo del Equipo instalado en planta, conocido como “Bare Module Cost” se consigue al afectar el costo base de compra del equipo de la siguiente manera:

$$\text{Bare Module Cost [US\$]} = \left(\frac{M \& S_{actual}}{280} \right) \cdot \text{Unit Cost} \cdot (\text{Size})^{\text{exp}} \cdot (F_c + F_i)$$

Apéndice A: Análisis de Costos

Este valor incluye los costos directos de materiales (cañerías, pinturas, concreto, instrumentación, etc.) y de labor de instalación, como así también una serie de costos indirectos que son descriptos en detalles en el trabajo de Guthrie⁵⁰. A F_i se lo denomina Factor de Instalación y es el que considera los costos directos e indirectos de instalación de un módulo base; se lo obtiene de restar 1 al “Module Factor” de Guthrie.⁵⁰

A.1.1. Condensadores

La expresión de Guthrie⁵⁰ para costos de intercambiadores de calor de carcasa y tubos en general es:

$$\text{Bare Module Cost [U\$S]} = \left(\frac{M \& S_{\text{actual}}}{280} \right) \cdot \text{Unit Cost} \cdot (A)^{0,65} \cdot ((F_d + F_p) \cdot F_m + 2,29)$$

Donde F_d , F_p y F_m son factores dependientes del diseño, la presión y el material. Para condensadores se adopta el diseño convencional de cabezal flotante cuyo factor de diseño es $F_d = 1$. El factor de presión para presiones de hasta 2 atmósferas absolutas es $F_p = 0$. Se adopta acero al carbono tanto para la carcasa como los tubos con lo que $F_m = 1$ y el factor de actualización

$$F_{M\&S} = \frac{1477,7}{280} = 5,2775 \text{ se obtiene:}$$

$$\text{Bare Module Cost [U\$S]} = (5,2775) \cdot 474,6680 \cdot (A)^{0,65} \cdot ((1+0) \cdot 1 + 2,29)$$

A.1.2. Evaporador

Para el evaporador de la columna de destilación se emplea la misma fórmula general de intercambiadores, con un valor para los distintos factores igual al caso anterior del condensador, excepto el factor de diseño que para evaporadores es $F_d = 1,35$ resultando:

$$\text{Bare Module Cost [U\$S]} = (5,2775) \cdot 474,6680 \cdot (A)^{0,65} \cdot (1,35 + 2,29)$$

A.1.3. Columna de Destilación

Para la columna de destilación realizamos una correlación de la forma general para recipientes de presión verticales que se presenta en página 124 de Guthrie⁵⁰:

Apéndice A: Análisis de Costos

$$\text{Bare Module Cost [U\$S]} = \left(\frac{M \& S_{\text{actual}}}{280} \right) \cdot 937,6359 \cdot (D)^{1,066} \cdot (H)^{0,802} (F_p \cdot F_m + 3,23)$$

A lo que debe agregarse el costo de la estructura interna de la columna que es correlacionado con el diámetro y altura de la columna, con su costo dado por:

$$\text{Bare Module Cost [U\$S]} = \left(\frac{M \& S_{\text{actual}}}{280} \right) \cdot 97,2433 \cdot (D)^{1,55} \cdot (H) \cdot (F_s + F_t + F_m)$$

Los factores F_s (Tray spacing), F_t (Tray tipe) y F_m (Tray material) son para tener en cuenta el espaciamiento de las etapas, el tipo de etapas y el material utilizado. Sus valores para nuestro caso son: $F_s = 1$; $F_t = 0$ y $F_m = 1$. Si la columna es rellena, debe agregarse el costo del relleno, él cual es proporcional al volumen de la misma (Guthrie, pág. 125).

El costo total de la Columna de Destilación es la suma del Recipiente más sus componentes internos.

A.1.4. Capital Charge Factor

Para el Capital Charge Factor se considera un interés nominal anual de 15 % y un periodo de amortización de 11 años:

$$\text{CCF} = 0,351$$

A.1.5. Costos de los Servicios

Para estimar el costo de los servicios usamos datos que se suelen tomar en la bibliografía internacional:

$$C \text{ mano de obra} = 2 \text{ U\$S/hr hombre}$$

$$C \text{ vapor de caldera} = 5.5 \cdot 10^{-3} \text{ U\$S/kg}$$

$$C \text{ agua de enfriamiento} = 8 \cdot 10^{-2} \text{ U\$S/m}^3$$

$$C \text{ Energía Eléctrica} = 0,062 \frac{\text{U\$S}}{\text{kWhr}}$$

A.1.6. Costo de la Columna de Destilación de Tocoferoles

Para estimar el costo de la columna de destilación de tocoferoles, seguimos el mismo procedimiento descrito anteriormente. Hemos calculado para la columna un diámetro de 0,1175 [m] y una altura de 2.50 [m], mientras que para el condensador obtuvimos área de 0,2675 [m²]. Estos equipos son construidos de acero inoxidable porque este material es de grado alimenticio y resiste las altas concentraciones de ácidos grasos presentes.

El costo de la columna es:

$$\text{Bare Module Cost [US\$]} = (5,2775) \cdot 937,6359 \cdot (0,1175)^{1,066} \cdot (2,50)^{0,802} (1 \cdot 3,67 + 3,23)$$

$$\text{Bare Module Cost [US\$]} = 6.947 [\text{US\$}]$$

El costo de la estructura interna de la columna es:

$$\text{Bare Module Cost [US\$]} = (5,2775) \cdot 97,2433 \cdot (0,1175)^{1,55} \cdot (2,50) \cdot (1 + 0 + 1,7)$$

$$\text{Bare Module Cost [US\$]} = 125 [\text{US\$}]$$

Para el condensador tenemos:

$$\text{Bare Module Cost [US\$]} = (5,2775) \cdot 474,6680 \cdot (0,2675)^{0,65} \cdot ((1 + 0) \cdot 2,5 + 2,29)$$

$$\text{Bare Module Cost [US\$]} = 5.092 [\text{US\$}]$$

El costo de los servicios es prácticamente despreciable correspondiendo US\$ 144 para el agua de enfriamiento y US\$ 280 para el vapor. De mano de obra consideramos US\$ 7200.

Con estos datos calculamos el costo total anualizado de la columna.

$$\text{Costo Total Anulizado} = (\text{Costo Total Torre}) \cdot CCF + \text{Costo Servicios}$$

$$\text{Costo Total Anulizado} = (12.165) \cdot 0,351 + 7.624 = 11.894 [\text{US\$}]$$

Apéndice B: Modelos y Parámetros de Diseño de las Columnas de Destilación

B.1. Modelo de Diseño Short-Cut

Para modelar las Columnas de destilación presentes en los programas matemáticos realizados en GAMS utilizamos modelos de diseño Short-Cut como los que se proponen en el libro de Douglas.² Con estos modelos se obtiene un grado de detalle suficiente para las diferentes etapas de síntesis de la metodología. En la **Figura B.1** se observa un esquema de una columna con sus componentes esenciales y se los modela a continuación.

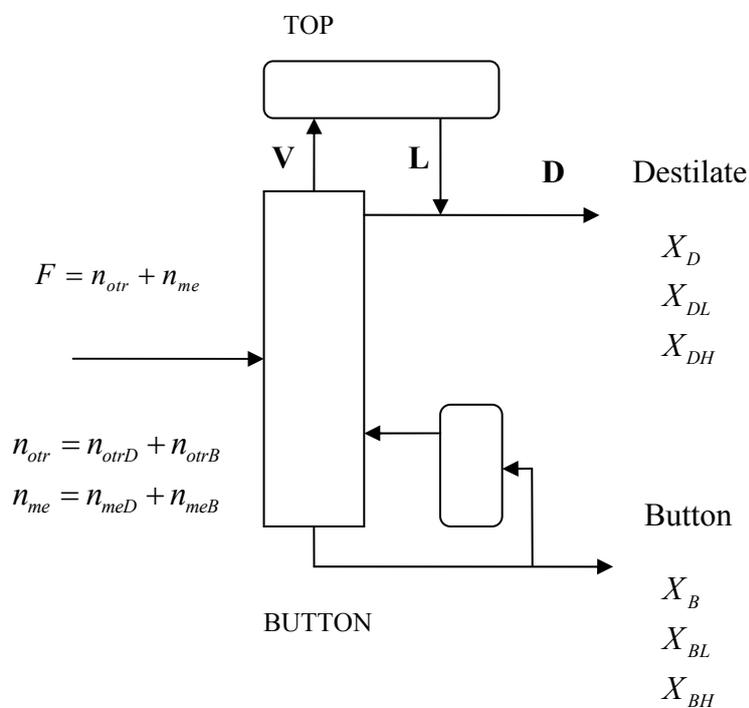


Figura B.1. Esquema de una columna de destilación.

B.1.1. Datos y Parámetros de Diseño:

Temperatura: 22/122 °C

Presión: 20/30 Kp

Entrada:

$$F = n_{otr} + n_{me}$$

Apéndice B: Modelos y Parámetros de Diseño de las Columnas de Destilación

$$n_{otr} = n_{otrD} + n_{otrB}$$

$$n_{me} = n_{meD} + n_{meB}$$

Destilado:

$$D = n_{meD} + n_{otroD}$$

Fondo:

$$B = n_{meB} + n_{otrB}$$

B.1.2. Cálculo del Número de Etapas:

$$N_{\min} = \frac{\ln \left[\left(\frac{X_{DL}}{X_{DH}} \right) \cdot \left(\frac{X_{BH}}{X_{BL}} \right) \right]}{\ln(\alpha_{AB})}; \quad X = \text{Fracción molar}$$

B.1.3. Cálculo de las Composiciones de Salida:

Fracción molar del componente liviano en el tope:

$$X_{DL} = \frac{n_{meD}}{n_{meD} + n_{otroD}}$$

Fracción molar del componente liviano en el fondo:

$$X_{BL} = \frac{n_{meB}}{n_{meB} + n_{otrB}} = cte = 0,0462 \Rightarrow 0,006 [xw]$$

$$\alpha_{AB} (\text{Volatilidad Relativa}) = \frac{\frac{y_l}{x_l}}{\frac{y_h}{x_h}} = \frac{P^v}{P^v}$$

Fracción molar del componente pesado en el tope:

$$X_{DH} = \frac{n_{otrD}}{n_{meD} + n_{otrD}}$$

Fracción molar del componente pesado en el fondo:

$$X_{BH} = \frac{n_{otrB}}{n_{meB} + n_{otrB}} = cte = 0,9538 \Rightarrow 0,994 [xw]$$

B.1.4. Balance para el Sistema Condensador:

V = Moles de Vapor

L = Moles Líquido

D = Moles de Destilado

$$V = D + L$$

$$V = D \cdot (1 + R)$$

R = Relación de Reflujo

$$R = \frac{\text{Flujo Molar del Líquido} \left[\frac{\text{kmol}}{\text{hr}} \right]}{\text{Flujo Molar del Destilado} \left[\frac{\text{kmol}}{\text{hr}} \right]} = \frac{L}{D}$$

B.1.5. Cálculo del Área Transversal de la Columna

El área se determina en función del caudal volumétrico de vapor y la velocidad lineal de vapor dentro de la columna:

$$A \left[m^2 \right] = \frac{V \left[\frac{m^3}{s} \right]}{v \left[\frac{m}{s} \right]} = \frac{164,27 \left[\frac{m^3}{\text{Kmol}} \right] \cdot V \left[\text{Kmol} \right]}{v \left[\frac{m}{s} \right]}$$

La velocidad máxima teórica se obtiene de:

$$v_{\max} \left[\frac{m}{s} \right] = 0,06 \cdot \sqrt{\frac{\rho_L}{\rho_V}}$$

$$\rho_L = \text{Densidad Líquido} = 794,14 \left[\frac{\text{kg}}{m^3} \right]$$

$$\rho_V = \text{Densidad Vapor} = 0,1950 \left[\frac{\text{kg}}{m^3} \right]$$

$$v_{\max} = 0,06 \cdot \sqrt{\frac{794,14}{0,1959}} = 3,8786 \left[\frac{m}{s} \right]$$

Apéndice B: Modelos y Parámetros de Diseño de las Columnas de Destilación

$$v_{diseño} = \frac{3,8786}{2} = 1,9393 \left[\frac{m}{s} \right]$$

$$A \left[m^2 \right] = \frac{V \left[\frac{m^3}{s} \right]}{v \left[\frac{m}{s} \right]} = \frac{164,27 \left[\frac{m^3}{Kmol} \right] \cdot N_{meD} \cdot (1+R) \left[Kmol \right]}{3600 \cdot v \left[\frac{m}{s} \right]}$$

B.1.6. Cálculo de los Servicios

Utilizando agua de enfriamiento para el condensador tenemos:

$$Q_{Condensador} \left[\frac{Kcal}{hr} \right] = 7343 \left[\frac{Kcal}{Kmol} \right] \cdot N_{meD} \cdot (1+R) \left[\frac{Kmol}{hr} \right]$$

$$Q_{Condensador} = Kg_{Agua} \left[\frac{kg}{hr} \right] \cdot Cp \left[\frac{Kcal}{Kg \cdot ^\circ C} \right] \cdot \Delta T \left[^\circ C \right]$$

Utilizando Vapor condensante a media presión $\left(r = 474,15 \left[\frac{kcal}{kg} \right] \right)$ y a 175 °C, tenemos para el

Evaporador (usando un balance aproximado, tenemos la misma capacidad calorífica que en el condensador):

$$Q_{Reboiler} \left[\frac{Kcal}{hr} \right] = 7343 \left[\frac{Kcal}{Kmol} \right] \cdot N_{meD} \cdot (1+R) \left[\frac{Kmol}{hr} \right]$$

$$Q_{Condensador} = Kg_{Agua} \left[\frac{kg}{hr} \right] \cdot r \left[\frac{Kcal}{Kg} \right]$$

B.1.7. Cálculo de las Aéreas del Condensador y Evaporador:

Condensador:

$$U_{globalCond} = 730 \left[\frac{Kcal}{hr \cdot m^2 \cdot ^\circ C} \right]$$

$$A \left[m^2 \right] = \frac{Q_{Condensador} \left[\frac{kcal}{hr} \right]}{U_{GlobalCondensador} \left[\frac{kcal}{hr m^2 \cdot ^\circ C} \right] \Delta T_{m\ell} \left[^\circ C \right]} = \frac{7343 \left[\frac{Kcal}{Kmol} \right] \cdot N_{meD} \cdot (1+R) \left[\frac{Kmol}{hr} \right]}{730 \left[\frac{kcal}{hr m^2 \cdot ^\circ C} \right] \cdot 10 \left[^\circ C \right]}$$

Apéndice B: Modelos y Parámetros de Diseño de las Columnas de Destilación

Evaporador:

$$U_{global\ Reboiler} = 1220 \left[\frac{Kcal}{hr \cdot m^2 \cdot ^\circ C} \right]$$

$$A \left[m^2 \right] = \frac{Q_{Reboiler} \left[\frac{kcal}{hr} \right]}{U_{Global\ Reboiler} \left[\frac{kcal}{hr\ m^2\ ^\circ C} \right] \Delta T_{ml} \left[^\circ C \right]} = \frac{7343 \left[\frac{Kcal}{Kmol} \right] \cdot N_{meD} \cdot (1+R) \left[\frac{Kmol}{hr} \right]}{1220 \left[\frac{kcal}{hr\ m^2\ ^\circ C} \right] \cdot 25 \left[^\circ C \right]}$$

Apéndice C: Modelo del Intercambiador de Membranas entre Líquidos

C.1. Descripción del Modelo

Para modelar el equipo de Intercambio a contra corriente entre líquidos utilizado para intercambiar metanol en el proceso de Biodiesel con catalizador básico, utilizamos un modelo de diálisis Short-Cut como el que se describe en el libro *Chemical Engineers' Handbook*.⁵¹ Con este equipo se intercambia metanol y algo de NaOH entre la salida del reactor (SR) y la entrada de aceite fresca (AC) del reactor. El punto hasta donde se separa el metanol es determinado por la optimización. En la **Figura C1** se muestra una esquematización de las variaciones de concentración en las corrientes de entra y salida al intercambiador, y a continuación se describen las ecuaciones del modelo.

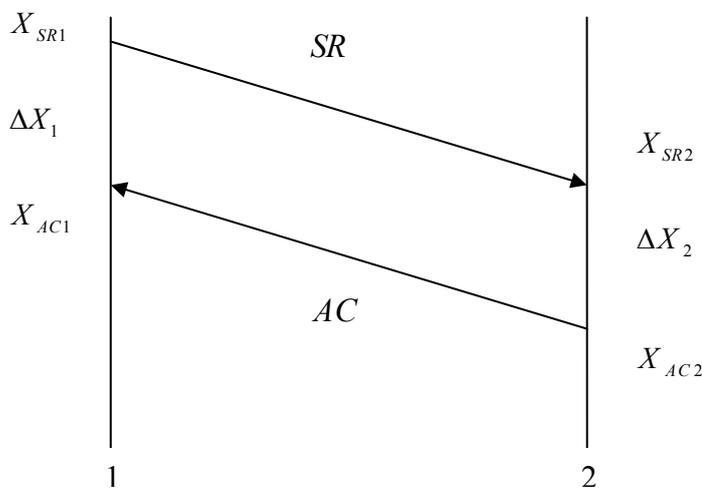


Figura C.1. Esquema de las Concentraciones de Corriente en el Intercambiador.

$$n_m = cte = n_{me} + n_{met}$$

$$n_{me} \geq 1,6793$$

Corriente SR en el punto 1 (entrada)

$$X_{SR1} = cte = \frac{n_{me} + n_{met}}{n_{otr} + n_{me} + n_{met}}$$

Apéndice C: Modelo del Intercambiador de Membranas entre Líquidos

$$V_{iSR1} = cte = 10,5552m^3$$

$$C_{SR1} = \frac{n_m}{V_{iSR1}} = cte$$

Corriente SR en el punto 2 (salida)

$$X_{SR2} = \frac{n_{me}}{n_{otr} + n_{me}}$$

$$V_{iSR2} = V_{otr} \left[\frac{m^3}{kmol} \right] \cdot n_{otr} + V_m \left[\frac{m^3}{kmol} \right] \cdot n_{me}$$

$$C_{SR2} = \frac{n_{me}}{V_{iSR2}}$$

Corriente de Aceite en el punto 1 (salida del aceite del intercambiador de membranas)

$$X_{AC1} = \frac{n_{met}}{n_{AC} + n_{met}}$$

$$V_{iAC1} = V_{AC} \cdot n_{AC} + V_m \cdot n_{met}$$

$$V_{AC} = 0,9806 \left[\frac{m^3}{kmol} \right]$$

$$n_{AC} = 8,7227 [kmol]$$

$$C_{AC1} = \frac{X_{AC1}}{V_{iAC1}}$$

Corriente de Aceite en el punto 2 (entrada al intercambiador)

$$X_{AC2} = \frac{0}{n_{AC}} = 0$$

$$V_{iAC2} = 8.554,4 [m^3]$$

$$C_{AC2} = cte = 0$$

Diferencia de concentración a la entrada y salida

$$\Delta C_1 = C_{SR1} - C_{AC1}$$

$$\Delta C_2 = C_{SR2} - C_{AC2}$$

Diferencia de concentración media logarítmica:

Apéndice C: Modelo del Intercambiador de Membranas entre Líquidos

$$DCML = \frac{\Delta C_1 - \Delta C_2}{\ln\left(\frac{\Delta C_1}{\Delta C_2}\right)}$$

Apéndice D: Mecanismo de Transporte Para Gases a Través de Membranas

En los tipos de membranas usadas para la separación de gases el transporte de materia (flujo) está basado en la ley de Fick^{31,32} acorde a diferentes mecanismos de transporte y para modelar diferentes condiciones de operación suele utilizarse el modelo de Maxwell—Stefann.³⁵⁻³⁷ Para membranas micoporosas (inorgánicas o híbridas), el mecanismo de transporte puede ser acorde a uno de los siguientes mecanismos o combinaciones de estos: difusión Knudsen, flujo superficial selectivo, o tamizado molecular. El tamaño promedio de los poros y su distribución es importante debido a que esto da una indicación de cuál de los mecanismos de transporte puede ser el dominante para una mezcla de gases en un material dado a unas condiciones de proceso definidas. En la **Figura D.1** se esquematiza una membrana con sus correspondientes concentraciones corriente arriba y corriente abajo. Para un sistema como el mostrado, la ley de Fick da el flujo de masa a través de un área perpendicular a la dirección del flujo:

$$J_i = -D_{ij} \cdot \frac{dc_i}{dx}$$

dónde:

$$J_i \text{ es el flujo del componente } i \left[\frac{\text{mol}}{\text{m}^2 \cdot \text{s}} \right]$$

$$D_{ij} \text{ es el coeficiente de difusión } \left[\frac{\text{m}^2}{\text{s}} \right]$$

$$\frac{dc_i}{dx} \text{ es el gradiente de concentración del componente } i \text{ en la distancia } x \left[\frac{\text{mol}}{\text{m}^3 \cdot \text{m}} \right]$$

Apéndice D: Mecanismo de Transporte Para Gases a Través de Membranas

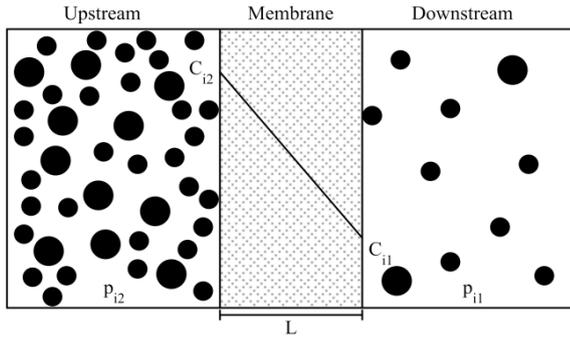


Figura D.1. Gradiente de concentración constante a través de la membrana.

D_{ij} varía de acuerdo al mecanismo de transporte dominante. Integrando la ley de Fick asumiendo que el gradiente de concentración es lineal a través de la membrana, y siendo $dx = l$ el espesor de la membrana, $C_{i1} = c(0)$ y $C_{i2} = c(l)$ las concentraciones corriente abajo y arriba (correspondiendo a las presiones p_{i1} y p_{i2} mediante sorción isoterma $c_i(p_i)$), el flujo puede ser aproximado por:

$$J_i = D_{ij} \cdot \frac{c_{i2} - c_{i1}}{l}$$

La permeancia (permeance) $\frac{P_i}{l} \left[\frac{\text{mol}}{\text{m}^2 \cdot \text{Pa} \cdot \text{s}} \right]$ para un gas (i) está definida por:

$$\frac{P_i}{l} = \frac{J_i}{\Delta p_i}$$

Dónde: Δp_i es la diferencia de presión parcial para un gas “ i ” a lo ancho de la membrana.

Esta ecuación muestra que el flujo a través de la membrana es proporcional a la diferencia de presión parcial a través de la membrana e inversamente proporcional al ancho de la membrana. La

permeancia $\frac{P_i}{l}$ es también llamada permeabilidad de flujo (permeability flux) y es expresada como

$\left[\frac{\text{m}^3(\text{STP})}{\text{m}^2 \cdot \text{bar} \cdot \text{hr}} \right]$. Este parámetro es el más utilizado para caracterizar una determinada membrana.

La performance de membranas de distintos materiales es comúnmente comparada usando un parámetro que es independiente del espesor del material, llamado permeabilidad, P_i (permeability).

Este parámetro se relaciona con el flujo J_i de la siguiente manera:

Apéndice D: Mecanismo de Transporte Para Gases a Través de Membranas

$$P_i = \frac{J_i \cdot l}{p_{i2} - p_{i1}} = \left(\frac{C_{i2} - C_{i1}}{p_{i2} - p_{i1}} \right) \cdot D_{ij}$$

En el caso donde la presión corriente arriba es mucho mayor que la presión corriente abajo (es decir, $p_{i2} \gg p_{i1}$ and $C_{i2} \gg C_{i1}$) la permeabilidad puede ser simplificada mediante:

$$P_i = \left(\frac{C_{i2}}{p_{i2}} \right) \cdot D_{ij}$$

Cuando la sorción isoterma puede ser representada por la ley de Henry, mediante la introducción del coeficiente de solubilidad S , que es la relación concentración sobre la presión $\frac{C_{i2}}{p_{i2}}$, la permeabilidad, P_i , puede ser expresada simplemente por el producto del coeficiente de difusión (D_{ij}) y la solubilidad (S) del gas a través de la membrana:

$$P_i = D_{ij} \cdot S$$

Dependiendo del tipo de gas y del tipo de material de la membrana, la importancia de estos dos parámetros, D_{ij} y S , pueden variar. Para un gas, tanto el coeficiente de difusión como la solubilidad son dependientes de la temperatura, mientras la dependencia de la presión es solamente observada para ciertos gases y materiales.

Para referirnos a la selectividad entre los componentes gaseosos usamos el factor de separación ideal, α_{ij}^* , que es expresado por la relación de las permeabilidades de gas puro de cada uno de los componentes individuales i y j .

$$\alpha_{ij}^* = \frac{P_i}{P_j}$$

También se utiliza el factor de separación para gases en mezclas, α_{ij} , que es expresado por la fracción molar de los componentes en la alimentación (x) y el permeado (y), respectivamente:

Apéndice D: Mecanismo de Transporte Para Gases a Través de Membranas

$$\alpha_{ij} = \frac{y_i / y_j}{x_i / x_j}$$

Apéndice E: Modelo Personalizado de Membrana

El siguiente texto es el script utilizado en Aspen Custom Modeler V7.2 para describir la operación de intercambio a contra corriente en gases, para un número N de celdas. Es importante notar, que por arriba de 20 celdas, no se aprecian variaciones en los resultados, por lo tanto, esa cantidad de celdas utilizamos en nuestras simulaciones en estado estacionario.

```

Model GPermM
// Parameters and variables
NCell                as IntegerParameter (Description:"Number of Cells",1);
ACell                as Area;
A                    as Area            (Description:"Total membrane area", Fixed); // (m2)
L(ComponentList)     as Notype          (Description:"Permeability in m3(STP)/(m2 h bar)", Fixed);
Lmol(ComponentList) as Notype          (Description:"Molar permeability (kmol/(m2 h bar))");
PRich                as Pressure        (Description:"Rich pressure"); // (bar)
PLean               as Pressure        (Description:"Lean pressure"); // (bar)
FRich([0:NCell])    as Flow_Mol        (Description:"Rich mole flow out each cell"); // (kmol/h)
FLean([1:NCell+1])  as Flow_Mol        (Description:"Lean mole flow out each cell"); // (kmol/h)
Flux([1:NCell])     as Notype          (Description:"Component permeate flux in each cell"); //((kmol/h)
FluxC(ComponentList,[1:NCell]) as Notype (Description:"Total Flux permeate in each cell"); //((kmol/h)
ZRich(ComponentList,[0:NCell]) as Molefraction (Description:"Rich mole fraction");
ZLean(ComponentList,[1:NCell+1]) as Molefraction (Description:"Lean mole fraction");
DPz(ComponentList,[1:NCell])   as Notype (Description:"Pressure driven force of component in each cell"); //(bar)
RhoRet                as hidden Dens_Mol; // Retentate molar density (kmol/m3)
RhoPerm              as hidden Dens_Mol; // Permeate molar density (kmol/m3)

// Ports
InletRich            as Input MoleFractionPort;
OutletRich           as Output MoleFractionPort;
InletLean            as Input MoleFractionPort;
OutletLean           as Output MoleFractionPort;

// Convert permeability to molar basis
Lmol=L*1.01325 / (273.15*0.0831433);

// Rich and Lean inlet conditions
FRich(0)=InletRich.F;
PRich=InletRich.P;
FLean(NCell+1)=InletLean.F;
PLean=InletLean.P;
For comp in ComponentList Do
  ZRich(comp,0)=InletRich.z(comp);
  ZLean(comp,NCell+1)=InletLean.z(comp);
EndFor

// Balance equation for each cell
ACell=A/NCell;
For k in [1:NCell] Do
  FRich(k-1)=FRich(k)+Flux(k);
  FLean(k)=FLean(k+1)+Flux(k);
  For comp in ComponentList Do
    FluxC(comp,k)=ACell*Lmol(comp)*(PRich*ZRich(comp,k)-PLean*ZLean(comp,k));
    FRich(k-1)*ZRich(comp,k-1)=FRich(k)*ZRich(comp,k)+FluxC(comp,k);
    FLean(k)*ZLean(comp,k)=FLean(k+1)*ZLean(comp,k+1)+FluxC(comp,k);
  EndFor
  Flux(k)=Sigma(foreach (comp in ComponentList) FluxC(comp,k));

```

Apéndice E: Modelo Personalizado de Membrana

```

EndFor

// Pressure driven force of component in each cell
For k in [1:NCell] Do
  For comp in ComponentList Do
    DPz(comp,k)=PRich*ZRich(comp,k)-PLean*ZLean(comp,k);
  EndFor
EndFor

// OutletRich total flow and composition
OutletRich.F=FRich(NCell);
For comp in ComponentList Do
  OutletRich.z(comp)=ZRich(comp,NCell);
EndFor

// OutletLean total flow and composition
OutletLean.F=FLean(1);
For comp in ComponentList Do
  OutletLean.z(comp)=ZLean(comp,1);
EndFor

// Other outlet stream conditions
OutletRich.T=InletRich.T;
OutletLean.T=InletLean.T;
OutletRich.P=InletRich.P;
OutletLean.P=InletLean.P;
Call(OutletRich.h)=pEnth_Mol_Vap(OutletRich.T, OutletRich.P, OutletRich.z);
Call(OutletLean.h)=pEnth_Mol_Vap(OutletLean.T, OutletLean.P, OutletLean.z);
Call(RhoRet)=pDens_Mol_Vap(OutletRich.T, OutletRich.P, OutletRich.z);
Call(RhoPerm)=pDens_Mol_Vap(OutletLean.T, OutletLean.P, OutletLean.z);
OutletRich.v=1/RhoRet;
OutletLean.v=1/RhoPerm;
End

```

BIBLIOGRAFÍA

- (1) Douglas, J. M., A Hierarchical Decision Procedure for Process Synthesis. *Am. Inst. Chem. Eng. Journal* **1985**, *31*, (3), 353-361.
- (2) Douglas, J. M., *Conceptual Design of Chemical Processes*. McGraw-Hill: New York, 1988.
- (3) El-Halwagi, M. M., *Pollution Prevention through Process Integration*. Elsevier Science Inc.: San Diego, 1997.
- (4) El-Halwagi, M. M., *Process Integration*. Elsevier Science Inc.: New York, 2006.
- (5) Douglas, J. M., Process synthesis for waste minimization. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **1992**, *31*, (1), 238-243.
- (6) Allen, D. T.; Shonnard, D. R., *Green Engineering. Environmentally Conscious Design of Chemical Processes*. Prentice Hall PTR: New Jersey, 2002.
- (7) Grossmann, I. E., Challenges in the new millennium: product discovery and design, enterprise and supply chain optimization, global life cycle assessment. *Computers & Chemical Engineering* **2004**, *29*, (1), 29-39.
- (8) Grossmann, I., Enterprise-wide optimization: A new frontier in process systems engineering. *AIChE Journal* **2005**, *51*, (7), 1846-1857.
- (9) Biegler, L. T.; Grossmann, I. E., Retrospective on optimization. *Computers & Chemical Engineering* **2004**, *28*, (8), 1169-1192.
- (10) Grossmann, I. E.; Biegler, L. T., Part II. Future perspective on optimization. *Computers & Chemical Engineering* **2004**, *28*, (8), 1193-1218.

BIBLIOGRAFÍA

- (11) Kravanja, Z., Challenges in sustainable integrated process synthesis and the capabilities of an MINLP process synthesizer MipSyn. *Computers & Chemical Engineering* **2010**, *34*, (11), 1831-1848.
- (12) Zhang, Y.; Dubé, M. A.; McLean, D. D.; Kates, M., Biodiesel production from waste cooking oil: 1. Process design and technological assessment. *Bioresource Technology* **2003**, *89*, (1), 1-16.
- (13) Kreutzer, U. R., Manufacture of fatty alcohols based on natural fats and oils. *J. Am. Oil Soc. Chem.* **1984**, *61*, (2), 343-348.
- (14) Connemann, J.; Krallmann, A.; Fischer, E. Process for the continuous production of lower alkyl esters of higher fatty acids. U.S. Patent 5354878, 1994.
- (15) Watanabe, Y.; Shimada, Y.; Sugihara, A.; Tominaga, Y., Enzymatic conversion of waste edible oil to biodiesel fuel in a fixed-bed bioreactor. *J. Am. Oil Soc. Chem.* **2001**, *78*, (2), 703-707.
- (16) Karaosmanoğlu, F.; Cıgızoğlu, K. B.; Tüter, M.; Ertekin, S., Investigation of the Refining Step of Biodiesel Production. *Energy & Fuels* **1996**, *10*, (4), 890-895.
- (17) Lepper, H.; Friesenhagen, L. Process for the production of fatty acid esters of short-chain aliphatic alcohols from fats and/or oils containing free fatty acids. U.S. Patent 4608202, 1986.
- (18) Freedman, B.; Butterfield, R. O.; Pryde, E. H., Transesterification Kinetics of Soybean Oil. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1986**, *63*, (10), 1375-1380.
- (19) Canoira, L.; Rodríguez-Gamero, M.; Querol, E.; Alcántara, R. n.; Lapuerta, M. n.; Oliva, F. n., Biodiesel from Low-Grade Animal Fat: Production Process Assessment and Biodiesel Properties Characterization. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2008**, *47*, (21), 7997-8004.
- (20) Zhang, Y.; Dubé, M. A.; McLean, D. D.; Kates, M., Biodiesel production from waste cooking oil: 2. Economic assessment and sensitivity analysis. *Bioresource Technology* **2003**, *90*, (3), 229-240.
- (21) Haas, M. J.; McAloon, A. J.; Yee, W. C.; Foglia, T. A., A process model to estimate biodiesel production costs. *Bioresource Technology* **2006**, *97*, (4), 671-678.

BIBLIOGRAFÍA

- (22) Freedman, B.; Pryde, E. H.; Mounts, T. L., Variables affecting the yields of fatty esters from transesterified vegetable oils. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1984**, *61*, (10), 1638-1643.
- (23) Canakci, M.; Gerpen, J. V., Biodiesel production via acid catalysis. *Trans. Am. Soc. Automat. Eng.* **1999**, *42*, (5), 1203-1210.
- (24) Stiefel, S.; Dassori, G., Simulation of Biodiesel Production through Transesterification of Vegetable Oils. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2008**, *48*, (3), 1068-1071.
- (25) Yazdani, S. S.; Gonzalez, R., Anaerobic fermentation of glycerol: a path to economic viability for the biofuels industry. *Current Opinion in Biotechnology* **2007**, *18*, (3), 213-219.
- (26) El-Halwagi, M. M.; Manousiouthakis, V., Synthesis of Mass Exchange Networks. *Am. Inst. Chem. Eng. Journal* **1989**, *35*, (8), 1233-1244.
- (27) Hallale, N.; Fraser, D. M., Optimum design of mass exchange networks using pinch technology. *Computers & Chemical Engineering* **1999**, *23*, (Supplement 1), S165-S168.
- (28) Fraser, D. M.; Howe, M.; Hugo, A.; Shenoy, U. V., Determination of Mass Separating Agent Flows Using the Mass Exchange Grand Composite Curve. *Chemical Engineering Research and Design* **2005**, *83*, (12), 1381-1390.
- (29) Liu, K.-S., Preparation of fatty acid methyl esters for gas-chromatographic analysis of lipids in biological materials. *Journal of the American Oil Chemists' Society* **1994**, *71*, (11), 1179-1187.
- (30) Basu, H. N.; Norris, M. E. Process for production of esters for use as a diesel fuel substitute using a non-alkaline catalyst. U.S. Patent 5525126, 1996.
- (31) Yampolskii, Y.; Freeman, B., *Membrane Gas Separation*. John Wiley & Sons Ltd: The Atrium, 2010.
- (32) Pabby, A. K.; Rizvi, S. S. H.; Sastre, A. M., *Handbook of Membrane Separations*. CRC Press: Boca Raton, FL, 2009.
- (33) Ockwig, N. W.; Nenoff, T. M., Membranes for Hydrogen Separation. *Chemical Reviews* **2007**, *107*, (10), 4078-4110.

BIBLIOGRAFÍA

- (34) Krishna, R.; van den Broeke, L. J. P., The Maxwell-Stefan description of mass transport across zeolite membranes. *The Chemical Engineering Journal and the Biochemical Engineering Journal* **1995**, *57*, (2), 155-162.
- (35) Bakker, W. J. W.; Kapteijn, F.; Poppe, J.; Moulijn, J. A., Permeation characteristics of a metal-supported silicalite-1 zeolite membrane. *Journal of Membrane Science* **1996**, *117*, (1-2), 57-78.
- (36) Li, S.; Falconer, J. L.; Noble, R. D.; Krishna, R., Modeling Permeation of CO₂/CH₄, CO₂/N₂, and N₂/CH₄ Mixtures Across SAPO-34 Membrane with the Maxwell–Stefan Equations. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2006**, *46*, (12), 3904-3911.
- (37) Yu, M.; Noble, R. D.; Falconer, J. L., Zeolite Membranes: Microstructure Characterization and Permeation Mechanisms. *Accounts of Chemical Research* **2011**.
- (38) Bouton, G. R.; Luyben, W. L., Optimum Economic Design and Control of a Gas Permeation Membrane Coupled with the Hydrodealkylation (HDA) Process. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2008**, *47*, (4), 1221-1237.
- (39) Murthy Konda, N. V. S. N.; Rangaiah, G. P.; Krishnaswamy, P. R., Plantwide Control of Industrial Processes: An Integrated Framework of Simulation and Heuristics. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2005**, *44*, (22), 8300-8313.
- (40) Murthy Konda, N. V. S. N.; Rangaiah, G. P.; Lim, D. K. H., Optimal Process Design and Effective Plantwide Control of Industrial Processes by a Simulation-Based Heuristic Approach. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2006**, *45*, (17), 5955-5970.
- (41) Phimister, J. R.; Fraga, E. S.; Ponton, J. W., The synthesis of multistep process plant configurations. *Computers & Chemical Engineering* **1999**, *23*, (3), 315-326.
- (42) Welk, M. E.; Nenoff, T. M.; Bonhomme, F., Defect-free zeolite thin film membranes for H₂ purification and CO₂ separation. In *Studies in Surface Science and Catalysis*, E. van Steen, I. M. C.; Callanan, L. H., Eds. Elsevier: 2004; Vol. Volume 154, Part 1, pp 690-694.
- (43) Caro, J.; Noack, M.; Kölsch, P.; Schäfer, R., Zeolite membranes - state of their development and perspective. *Microporous and Mesoporous Materials* **2000**, *38*, (1), 3-24.

BIBLIOGRAFÍA

- (44) Meindersma, G. W.; Haan de, A. B., Economical feasibility of zeolite membranes for industrial scale separations of aromatic hydrocarbons. *Desalination* **2002**, *149*, (1-3), 29-34.
- (45) Appl, M., *Ammonia: Principles and Industrial Practice*. Wiley-VCH Verlag GmbH: Weinheim, Germany, 1999.
- (46) Maxwell, G., *Synthetic Nitrogen Products: A Practical Guide to the Products and Processes*. Springer US: New York, 2005.
- (47) Araújo, A.; Skogestad, S., Control structure design for the ammonia synthesis process. *Computers & Chemical Engineering* **2008**, *32*, (12), 2920-2932.
- (48) Fischer, C. D.; Iribarren, O. A., Synthesis of a Mass Integrated Biodiesel Process. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2011**, *50*, (11), 6849-6859.
- (49) Fischer, C. D.; Iribarren, O. A., Mass Integration as a Design Heuristic: Improvements in the HDA Process. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2011**, *50*, (22), 12664-12677.
- (50) Guthrie, K. M., Capital Cost Estimating. *Chemical Engineering* **1969**, *76*, (6), 114-142.
- (51) Perry, R. H.; Chilton, C. H., *Chemical Engineers' Handbook*. Fifth ed.; McGraw-Hill, Inc.: New York, 1973.