

# Avances en Ciencias e Ingeniería

Revista de divulgación científica-técnica

ISSN: 0718-8706  
Versión en línea

Mg. Carlos J. Rojas  
EDITOR

---

## INDICE

### Vol. 8 N°1 2017

(Enero / Marzo)

---

#### **Teoría/Aplicación (Theory/Application)**

*1. Estudio comparativo de la remoción de verde de bromocresol y rojo congo entre *Sechium edule* y *Trametes versicolor*.  
Comparative study of removal of bromocresol green and congo red between *Sechium edule* and *Trametes versicolor*.*  
Maribel Cano, José H. Castorena, Víctor Santiago, José A. Ariza, Luis A. Cervantes (pp. 1-7)

*2. Extracción de hidrocarburo pesado en suelo arenoso.  
Extraction of hydrocarbon heavy in sandy soil.*  
Carolina G. Martínez-Chávez, Carlos M. Morales-Bautista, Maricela de J. Alor-Chávez (pp. 9-15)

*3. Optimización del proceso de esterificación de aceites vegetales usados para la producción de biodiesel.  
Optimization of the esterification process of waste cooking oils for producing biodiesel.*  
María F. Laborde, Medardo S. González, José M. Ponce, Ana M. Pagano y María C. Gely (pp. 17-30)

*4. Determinación de constantes de equilibrio del ácido ascórbico en medio acuoso por polarimetría.  
Equilibrium constants determination of ascorbic acid in aqueous medium by polarimetry.*  
Lucero Hernández-García, Alberto Rojas-Hernández, María T. Ramírez-Silva, Gian A. Alvarez-Romero, Manuel E. Palomar-Pardavé (pp. 31-41)

*5. Comparación de la cromatografía de líquidos y la electroforesis capilar en estudios de química de radiaciones: separación de productos radiolíticos.  
Comparison of liquid chromatography and capillary electrophoresis in studies on radiation chemistry: separation of radiolytic products.*  
Guadalupe Albarrán, Édith Mendoza, Maribel Esparza (pp. 43-49)

**Miembros Comité Editorial**  
**Avances en Ciencias e Ingeniería (ISSN: 0718-8706)**

**Dr. Víctor H. Álvarez**  
University of Alberta  
Canadá

**Dra. Eyleen A. Araya**  
Universidad Andrés Bello  
Chile

**Dra. Aida L. Barbosa**  
Universidad de Cartagena  
Colombia

**Dra. Ninoska Bojorge**  
Universidad Federal Fluminense  
Brasil

**Dr. Antonio Buljan**  
Universidad de Concepción  
Chile

**Dra. Florianne Castillo-Borja**  
Instituto Tecnológico de Aguascalientes  
México

**Dr. Raúl Cardoso-Gil**  
Instituto Max Planck  
Alemania

**Dr. Eduardo A. Castro**  
Universidad Nacional de La Plata  
Argentina

**Dra. Rosa H. Chávez**  
Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares, México

**Dr. Ernesto Chigo Anota**  
Benemérita Universidad Autónoma de Puebla  
México

**Dra. Ana V. Dordio**  
Universidad de Évora  
Portugal

**Dra. Gabriela V. Eguren**  
Universidad de La República  
Uruguay

**Dr. Luis J. Espinosa**  
Universidad Técnica Federico Santa María  
Chile

**Dra. Sandra P. Fuentes**  
Universidad Católica del Norte  
Chile

**Dr. Francisco J. Garrido**  
EBS  
Chile

**Dr. Diego Gómez Díaz**  
Universidad de Santiago de Compostela  
España

**Dr. Nelson Gutiérrez Guzmán**  
Universidad Surcolombiana  
Colombia

**Dra. Teresita Kessler**  
Universidad del Centro de la Provincia de Buenos Aires -  
Argentina

**Dr. Roger F. Larico**  
Universidad Estadual de Campinas  
Brasil

**Dr. Manuel Martín-Pastor**  
Universidad de Santiago de Compostela  
España

**Dr. Amado E. Navarro**  
Universidad Tecnológica Izúcar de Matamoros  
México

**Dr. Alberto de J. Oliveros-Bastidas**  
Universidad de los Andes  
Venezuela

**Dr. Adán Ramírez López**  
Universidad Autónoma Metropolitana-Azc.  
México

**Dr. Joan J. Solaz-Portolés**  
Universitat de València  
España

**Dra. Oana Teodora Chis**  
Instituto de Investigaciones Marinas de Vigo (CSIC)  
España

**Dr. Ricardo Zamarreño**  
Universidad de La Serena  
Chile

## **OPTIMIZACIÓN DEL PROCESO DE ESTERIFICACIÓN DE ACEITES VEGETALES USADOS PARA LA PRODUCCIÓN DE BIODIESEL**

### **OPTIMIZATION OF THE ESTERIFICATION PROCESS OF WASTE COOKING OILS FOR PRODUCING BIODIESEL**

**María F. Laborde<sup>1,2</sup>, Medardo S. González<sup>3</sup>, José M. Ponce<sup>3</sup>, Ana M. Pagano<sup>1</sup>, María C. Gely<sup>1</sup>**

(1) Núcleo TECSE, Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional del Centro de la Provincia de Buenos Aires (UNICEN), Av. Del Valle 5737, Olavarría, Buenos Aires - Argentina

(2) Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), Av. Rivadavia 1917, Ciudad Autónoma de Buenos Aires - Argentina

(3) Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo (UMSNH), Gral. Francisco J. Múgica S/N, Ciudad Universitaria, Morelia, Michoacán - México  
(e-mail: fernanda.laborde@fio.unicen.edu.ar)

*Recibido: 26/09/2016 - Evaluado: 22/10/2016 - Aceptado: 03/12/2016*

#### **RESUMEN**

Este trabajo describe la optimización del proceso de esterificación de aceites vegetales usados (AVUs) para la producción de biodiesel a partir de un análisis estructural mediante simulación. La optimización energética se determinó mediante una programación matemática, y posterior resolución mediante el software GAMS<sup>®</sup>. Se analizaron dos alternativas tecnológicas. La Alternativa 1 incluye el proceso de esterificación aplicando una torre de lavado a la salida del reactor, mientras que la Alternativa 2 aplica un decantador a la salida del reactor. Se determinó que la Alternativa 2 fue la mejor opción debido a que el costo de servicios totales anuales fue menor. Para la optimización energética del proceso seleccionado, se incorporó una bomba de calor entre las corrientes del condensador y del rehervidor de la torre de destilación y se diseñó una red de intercambio calórico entre las corrientes del proceso, esto permitiría un ahorro energético de servicios externos de 64,21%.

#### **ABSTRACT**

This paper describes the optimization of esterification of waste cooking oil (WCO) for the production of biodiesel from a structural analysis by means of simulation. The energetic optimization was determined through mathematical programming, and subsequent resolution using GAMS<sup>®</sup> software. Two technological alternatives were analyzed. Alternative 1 includes the esterification process applying a washing tower at the outlet of the reactor, while Alternative 2 applies a decanter at the outlet of the reactor. It was determined that Alternative 2 was the best option because the annual service cost was lower. For the energy optimization of the selected process, a heat pump was incorporated between the condenser and the reboiler of the distillation tower of product, and a heat exchange network between the process streams was designed, this would allow energy savings of external utilities of 64.21%.

Palabras clave: simulación, superestructura, GAMS, bomba de calor

Keywords: simulation, superstructure, GAMS, heat pump

## INTRODUCCIÓN

Como consecuencia del grave deterioro medioambiental, la preocupación por el agotamiento de los combustibles fósiles y los costos crecientes de éstos, la búsqueda de combustibles alternativos adquiere cada vez mayor importancia. El biodiesel es un combustible alternativo que constituye una fuente de energía limpia, ya que deriva de materias primas renovables y tiene bajas emisiones tóxicas (Flores Velázquez *et al.*, 2010; Hwang *et al.*, 2016; Nasir *et al.*, 2013).

El biodiesel es un éster monoalquílico de cadena larga (Mohammadshirazi *et al.*, 2014) que se obtiene mediante la reacción de transesterificación catalítica de triglicéridos (aceite vegetal u otra grasa) con alcoholes de cadena corta (generalmente metanol o etanol) en presencia de un álcali o en medio ácido, normalmente a temperaturas de reacción cercanas al punto de ebullición del alcohol.

Los aceites vegetales usados (AVUs) son una materia prima económica para la producción de biodiesel (Banerjee & Chakraborty, 2009; Wang *et al.*, 2014; Yaakob *et al.*, 2013). Sin embargo, debe considerarse que durante la fritura, el aceite es sometido a temperaturas elevadas entre 180-190°C (Hamilton & Perkins, 2002), teniendo un efecto negativo sobre las propiedades del aceite por la formación de ácidos grasos libres (AGL). Un elevado nivel de AGL en la transesterificación puede provocar la desactivación del catalizador alcalino y una reacción de saponificación que aumenta la dificultad de separación de los productos de reacción (Wang *et al.*, 2014). Para reducir la acidez de la materia prima a un nivel inferior al 0,5%, es necesario un pre-tratamiento (Berrios *et al.*, 2007); el método de esterificación de ácidos grasos libres es uno de los mejores tratamientos para la producción final de los ésteres metílicos (Boffito *et al.*, 2013).

En el diseño y evaluación de procesos, programas computacionales tales como Aspen Plus<sup>®</sup> y Aspen Energy Analyzer<sup>®</sup> constituyen valiosas herramientas que proporcionan un entorno de simulación apto para optimizar distintas alternativas tecnológicas del proceso y posibles redes de intercambio de calor (Aspentech, 2015).

La optimización energética se realiza a partir de la generación de una superestructura, la cual consiste en una representación en etapas dentro de las cuales puede ocurrir intercambio de calor entre corrientes calientes y frías. Su simplicidad habilita la consideración simultánea de factores de diseño sin las limitaciones de un análisis secuencial (Inchaurregui - Méndez *et al.*, 2015; Yee & Grossmann, 1990). Este tipo de modelos de optimización generados en base a superestructuras pueden resolverse a través del entorno de modelación GAMS<sup>®</sup> (Isafiade & Fraser, 2008; Kim & Bagajewicz, 2016; Luo *et al.*, 2016).

La optimización energética de los procesos también puede incluir ciclos termodinámicos de bombas de calor, así como la integración entre ciclos de potencia y redes de intercambio de calor (Lira-Barragán *et al.*, 2014). Las bombas operan tomando calor a una baja temperatura y cediendo calor a una temperatura superior (Townsend & Linnhoff, 1983). Este concepto puede aplicarse particularmente en las etapas de destilación de los procesos, donde es posible plantear una alternativa de integración energética para el uso racional de la energía utilizando el calor cedido por los vapores durante la condensación final como foco de recuperación de calor; para tal fin puede recurrirse al empleo de una bomba de calor que tome calor a baja temperatura de los vapores de salida de la torre, para luego entregarlo en el rehervidor de la columna a mayor temperatura (López *et al.*, 2006).

El objetivo del presente trabajo fue realizar una optimización técnico-económica del proceso de esterificación de AVUs sobre la base de la simulación del proceso. Se analizaron dos alternativas tecnológicas: Alternativa 1 el proceso de esterificación aplicando una torre de lavado a la salida del reactor, y Alternativa 2 el proceso de esterificación aplicando un decantador a la salida del reactor. Luego haciendo uso de un modelo matemático, basado en una superestructura, se realiza la optimización energética mediante la aplicación de redes de intercambio de calor.

## MATERIALES Y MÉTODOS

En este trabajo se realiza la optimización del proceso de esterificación desarrollado por Laborde *et al.* (2015), evaluando en principio dos alternativas tecnológicas posibles para la separación del producto esterificado: la utilización de una torre de lavado *vs.* el empleo de un decantador. En este modelo de simulación se utilizó un caudal másico de AVUs de 680 kg/h, una temperatura de reacción de 70°C y una presión de 400 kPa, una relación molar de metanol/AGL de 6/1, empleando ácido sulfúrico como catalizador en una proporción de 6% en peso en relación a los AGL (Berrios *et al.*, 2007). El reactor se modeló como un reactor estequiométrico considerando una conversión de los AGL de 0,97 (Zhang *et al.*, 2003).

Se utilizó la herramienta de simulación de procesos Aspen Plus® (Aspentech, 2015) para simular las etapas inherentes al proceso de esterificación, y la herramienta Model Analysis Tools para analizar las alternativas tecnológicas propuestas en el proceso. El consumo de energía se estudió empleando el software de simulación Aspen Energy Analyzer®.

Para la determinación de los costos de los equipos involucrados en cada una de las operaciones planteadas para la separación del producto esterificado (decantador / torre de lavado) y para la bomba de calor se utilizaron las ecuaciones de estimación de costos de equipos de Turton *et al.* (2008). La evaluación de los costos de servicios externos (agua de enfriamiento y vapor de calentamiento necesarias en enfriadores y calentadores, respectivamente) se llevó a cabo a partir las estimaciones que surgen de la aplicación de la ecuación de Ulrich & Vasudevan (2006).

Se generó el modelo matemático definido por las Ecuaciones (1 - 20) para realizar la optimización energética del mismo mediante el lenguaje GAMS® basado en el trabajo de Inchaurregui - Méndez *et al.* (2015).

Es necesario definir los siguientes conjuntos antes de presentar las ecuaciones: *i* representa las corrientes calientes, *j* las corrientes frías y *k* identifica las etapas de intercambio.

Balance de energía para las corrientes calientes del proceso:

$$(TE(i) - TS(i)) * FC(i) = q(i, j, k) + Qc(i) \quad (1)$$

Balance de energía para las corrientes frías del proceso:

$$(TS(j) - TE(j)) * FC(j) = q(i, j, k) + Qh(j) \quad (2)$$

Balance de calor del lado de las corrientes calientes en el intervalo *k*:

$$(TK(i, k) + TK(i, k + 1)) * FC(i) = \sum_j q(i, j, k) \quad (3)$$

Balance de calor del lado de las corrientes frías en el intervalo *k*:

$$(TK(j, k) + TK(j, k + 1)) * FC(j) = \sum_i q(i, j, k) \quad (4)$$

Cantidad de calor de servicio externo de enfriamiento:

$$(TK(i, k) - TS(i)) * FC(i) = Qc(i) \quad (5)$$

Cantidad de calor de servicio externo de calentamiento:

$$(TK(j, k) - TE(j)) * FC(j) = Qh(j) \quad (6)$$

Condiciones de flujo en contracorriente:

$$TE(i) = TK(i, 1) \quad (7)$$

$$TE(j) = TK(j, k) \quad (8)$$

$$TK(i, k) > TK(i, k + 1) \quad (9)$$

$$TK(j, k) > TK(j, k - 1) \quad (10)$$

$$TE(i) < TK(i, k + 1) \quad (11)$$

$$TS(j) > TK(j, 1) \quad (12)$$

Restricciones lógicas:

$$q(i, j, k) - \min(Qc(i), Qc(j)) * Z(i, j, k) < 0 \quad (13)$$

$$Qc(i) - Q(i) * ZCU < 0 \quad (14)$$

$$Qh(j) - Q(j) * ZHU < 0 \quad (15)$$

Fuerza de conducción para la entrada de la etapa:

$$DT(i, j, k) < TK(i, k) - TK(j, k) + DTMAX(i, j) * (1 - Z(i, j, k)) \quad (16)$$

Fuerza impulsora para la salida de la etapa:

$$DT(i, j, k + 1) < TK(i, k + 1) - TK(j, k + 1) + DTMAX(i, j) * (1 - Z(i, j, k)) \quad (17)$$

Determinación de la fuerza impulsora para los calentadores:

$$DTHU < (TSHU - TK(j, 1)) \quad (18)$$

Determinación de la fuerza impulsora para los enfriadores:

$$DTCU < (TK(j, k + 1) - TSCU) \quad (19)$$

Función objetivo:

$$Q_{min. ext} = \sum_i Qc(i) + \sum_j Qh(j) \quad (20)$$

donde:  $TE$ : Temperatura de entrada.  
 $TS$ : Temperatura de salida.  
 $FC$ : Producto del flujo másico por la capacidad calorífica.  
 $Q$ : Calor intercambiado entre las corrientes calientes y frías en cada etapa.  
 $Qc$ : Calor de servicio externo de enfriamiento.  
 $Qh$ : Calor de servicio externo de calentamiento.  
 $TK$ : Temperatura límite de la etapa.  
 $Z$ : Variable binaria para intercambiadores.  
 $Q$ : Calor disponible o requerido por cada corriente del proceso.

<i>ZCU</i> :	Variable binaria para enfriadores.
<i>ZHU</i> :	Variable binaria para calentadores.
<i>DT</i> :	Fuerza impulsora en los límites de intervalos.
<i>DTMAX</i> :	Límite superior de la fuerza impulsora.
<i>DTHU</i> :	Fuerza impulsora de los calentadores.
<i>TSHU</i> :	Temperatura de salida del servicio de calentamiento.
<i>DTCU</i> :	Fuerza impulsora de los enfriadores.
<i>TSCU</i> :	Temperatura de salida del servicio de enfriamiento.
<i>Q<sub>min.ext</sub></i> :	Cantidad de calor mínima de servicio externo.

Este sistema se codifica en software GAMS® a fin de encontrar la estructura de intercambio calórico óptima minimizando el requerimiento de servicio externo de energía mediante la aplicación del Solver BARON.

En la etapa de destilación del proceso, es posible plantear una alternativa de integración energética para el uso racional de la energía utilizando el calor cedido por los vapores durante la condensación final como foco de recuperación de calor. A tal fin puede recurrirse al empleo de una bomba de calor que tome calor a baja temperatura de los vapores de salida de la torre, para luego entregarlo en el rehedidor de la columna a mayor temperatura (López *et al.*, 2006). El diseño de la bomba de calor se realizó en base a las ecuaciones presentadas por Cengel & Boles (1996).

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### Balance de materia

En la Figura 1 se presenta un diagrama general del proceso de esterificación de AVUs. Para determinar los flujos de reciclo, de purga y de alimentación fresca de metanol se realizaron balances de materia en los puntos 1 y 2 que se indican en la Figura 1, obteniéndose las Ecuaciones (21-23), donde *F* y *x* indican flujo molar en kmol/h y fracción molar, respectivamente.

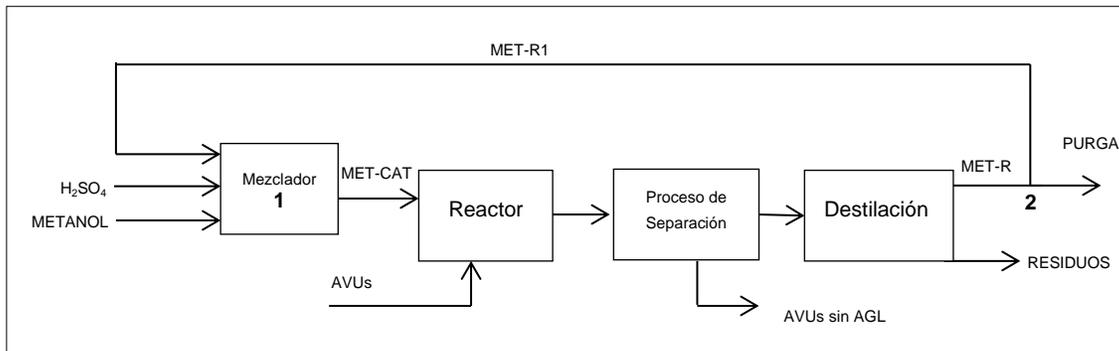


Fig. 1: Diagrama general del proceso de esterificación de AVUs.

Balance de masa global en el punto 1:

$$F_{\text{METANOL}} + F_{\text{H}_2\text{SO}_4} + F_{\text{MET-R1}} = F_{\text{MET-CAT}} \quad (21)$$

Balance de masa para el componente H<sub>2</sub>O en el punto 1:

$$\begin{aligned} x_{\text{H}_2\text{O, en METANOL}} \times F_{\text{METANOL}} + x_{\text{H}_2\text{O, en H}_2\text{SO}_4} \times F_{\text{H}_2\text{SO}_4} + x_{\text{H}_2\text{O, en MET-R1}} \times F_{\text{MET-R1}} &= \\ = x_{\text{H}_2\text{O, en MET-CAT}} \times F_{\text{MET-CAT}} & \end{aligned} \quad (22)$$

Balance de masa global en el punto 2:

$$F_{\text{MET-R}} = F_{\text{PURGA}} + F_{\text{MET-R1}} \quad (23)$$

De acuerdo a las condiciones en las cuales se llevó a cabo el proceso, como alimentación al reactor se utilizaron caudales de 0,026 kmol/h de ácido sulfúrico ( $F_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ ) y de 5,26 kmol/h para la corriente de metanol que incluye el catalizador ( $F_{\text{MET-CAT}}$ ). Se consideró metanol comercial al 99% y ácido sulfúrico comercial al 98%, con lo cual las fracciones molares de agua en las corrientes METANOL y  $\text{H}_2\text{SO}_4$  fueron 0,01 y 0,02, respectivamente. De acuerdo a la eficiencia de la torre de destilación, la corriente de salida (MET-R) presentó un caudal molar de 4,92 kmol/h con una fracción molar de agua de 0,0006. Se consideró una tolerancia de agua ingresante al reactor de 0,2%; por lo tanto, la fracción molar de agua en la corriente MET-CAT fue de 0,002.

Sobre esta base, a partir del sistema de Ecuaciones (21-23) se obtuvo:

$$F_{\text{METANOL}} = 0,91 \text{ kmol/h} = 29,20 \text{ kg/h}$$

$$F_{\text{MET-R1}} = 4,33 \text{ kmol/h} = 138,58 \text{ kg/h}$$

$$F_{\text{PURGA}} = 0,59 \text{ kmol/h} = 18,86 \text{ kg/h.}$$

Esto corresponde con una relación de flujo de MET-R1/ MET-R de 0,88 con lo que se estaría asumiendo una purga del 12% del metanol recuperado.

### Proceso de separación

A partir de la simulación del proceso de esterificación desarrollada en Aspen Plus® V8.4, se obtuvo un flujo másico total a la salida del reactor de 850,70 kg/h (conformado por 1,23 kg AGL/h; 41,59 kg FAME/h; 161,36 kg Metanol/h; 4,26 kg agua /h y 639,86 kg AVUs /h) (Laborde *et al.*, 2015).

Luego de la reacción de esterificación es necesario separar los AVUs sin AGL, los ésteres metílicos de ácidos grasos (FAME) y los restos de ácidos grasos libres (AGL) del metanol, el agua y el catalizador. Esta separación puede ser realizada a través de un proceso de extracción líquido-líquido empleando glicerol o mediante el uso de un decantador debido a que se formarían dos fases bien definidas. Por lo tanto, se analizaron dos alternativas tecnológicas: Alternativa 1: proceso de esterificación aplicando una torre de lavado a la salida del reactor, Alternativa 2: proceso de esterificación aplicando un decantador a la salida del reactor.

*Alternativa 1:* El primero de los procesos se simuló en Aspen Plus® V8.4 (Figura 2) considerando como opción estructural una torre de lavado (B6) con 3 etapas teóricas (Zhang *et al.*, 2003) a fin de lograr la separación de los AVUs. La corriente AVUs-4 se corresponde con AVUs sin AGL del diagrama general.

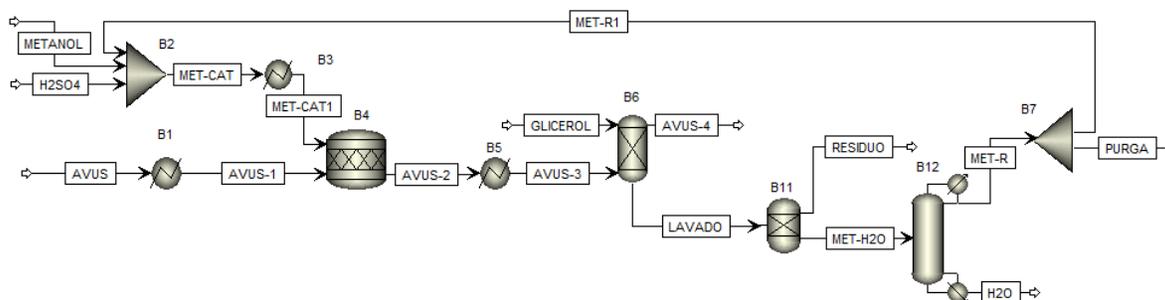


Fig. 2: Diagrama de flujo del proceso de esterificación de AVUs con reciclo de metanol utilizando una torre de lavado (B6).

Con el objetivo de determinar la cantidad de glicerol necesaria y la temperatura óptima de esta operación, se realizaron los siguientes estudios de casos utilizando la herramienta Model Analysis Tools propia del paquete Aspen Plus® V8.4.

En la Figura 3 se presenta la variación de caudal de Metanol y Agua (extraídos de la corriente AVUS-3) en la corriente LAVADO, en función del caudal de Glicerol utilizado en la torre. Se observó que el caudal óptimo de Glicerol no debiera ser superior a 115 kg/h aproximadamente, dado que aumentando el caudal por encima de ese valor, la extracción de Metanol se incrementa sólo en un 0,18%; en tanto, para dicho caudal límite, se logra la máxima extracción del Agua.

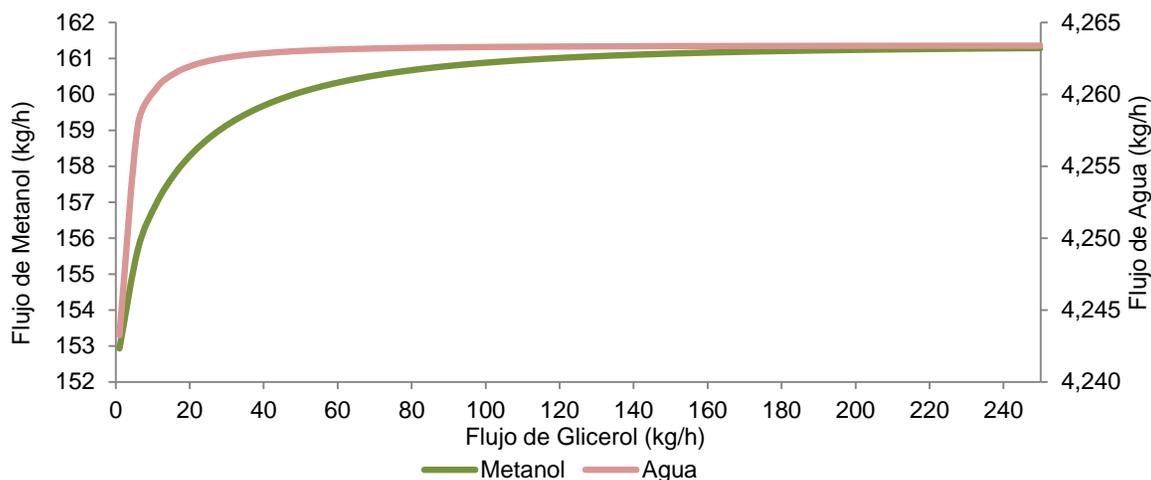


Fig. 3: Flujo de Metanol vs. Flujo Glicerol – Flujo de agua vs. Flujo de Glicerol.

Posteriormente, y para un caudal de glicerol de 115 kg/h, se estudió el efecto de la temperatura de la torre de lavado sobre la capacidad de extracción de Metanol y Agua. En la Figura 4 se representa el caudal másico en la corriente LAVADO del Metanol y Agua extraídos, en función de la temperatura.

La corriente AVUS-2 sale del reactor a 70°C; un incremento de la temperatura de esta corriente únicamente provocaría una disminución en los caudales de Metanol y Agua extraídos. En tanto, una disminución de la temperatura de la corriente AVUS-2 provocaría un aumento en la eficiencia de la torre. Reducciones de la temperatura por debajo de 46°C no producirían incrementos en el Agua extraída, siendo el Metanol adicional recuperado sólo del 0,03%, requiriéndose además un consumo energético de enfriamiento innecesario. Por consiguiente, se decidió tomar como temperatura de extracción 46°C.

Los valores óptimos determinados para el caudal de Glicerol y para la temperatura de la torre de lavado resultaron comparativamente similares a los obtenidos por Zhang *et al.* (2003). Con estas condiciones de operación para el proceso que incluye la torre de lavado se conseguiría recuperar un 99,97% de metanol y 100% del agua en la corriente LAVADO. Con esta alternativa estructural se obtiene reducir los AGL a un 0,18%.

*Alternativa 2:* A fin de analizar el reemplazo de la torre de lavado por un decantador (B6), se simuló el proceso presentado en la Figura 5 mediante Aspen Plus® V8.4 donde el decantador está representado por el equipo B6. La corriente AVUS-4 se corresponde con AVUs sin AGL del diagrama general.

En este caso para una temperatura de salida del reactor (B4) de 70°C, una temperatura de operación del decantador (B6) superior a ésta solo provocaría disminución en la eficiencia de la separación (Fig. 6). Por debajo de 70°C se incrementa la separación de Metanol y Agua.

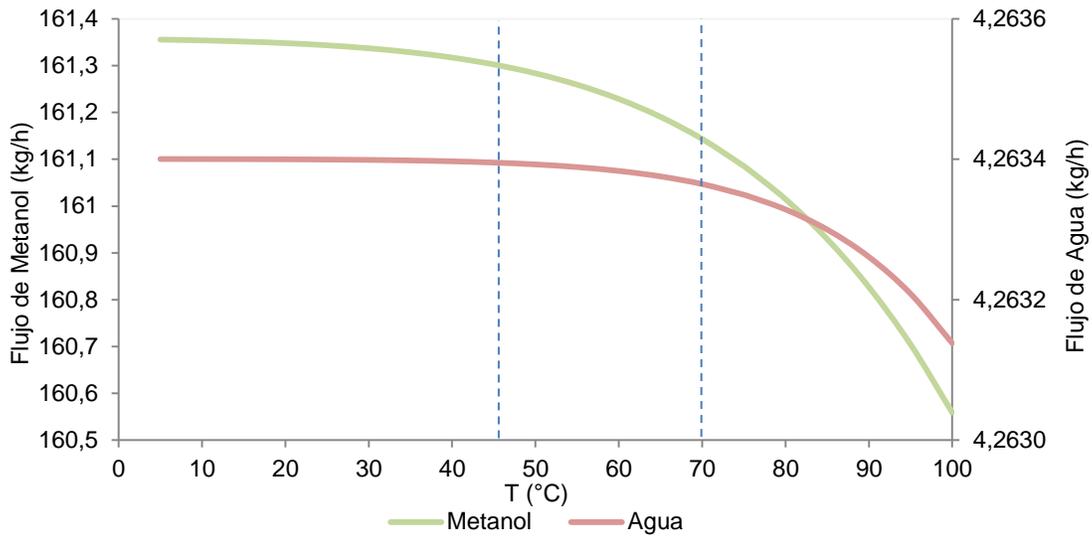


Fig. 4: Variación del Flujo de Metanol y Flujo de Agua en la corriente LAVADO en función de la temperatura de la corriente AVUS-3.

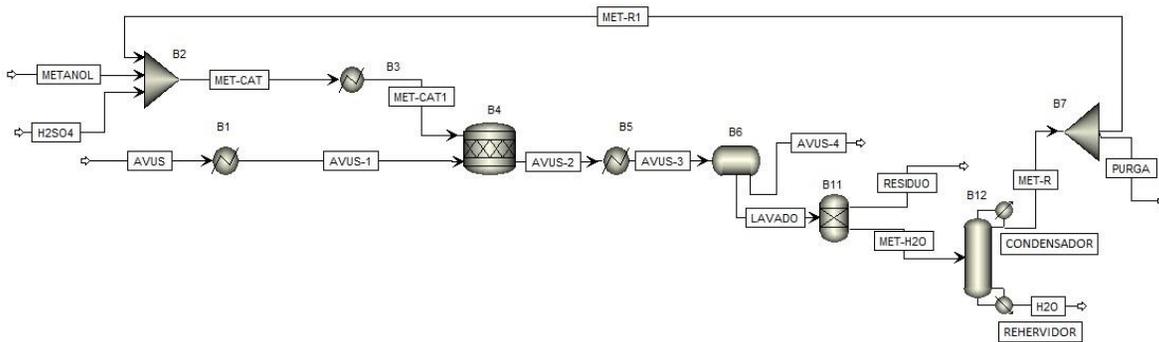


Fig. 5: Diagrama de flujo del proceso de esterificación de AVUs con reciclo de metanol utilizando un decantador (B6).

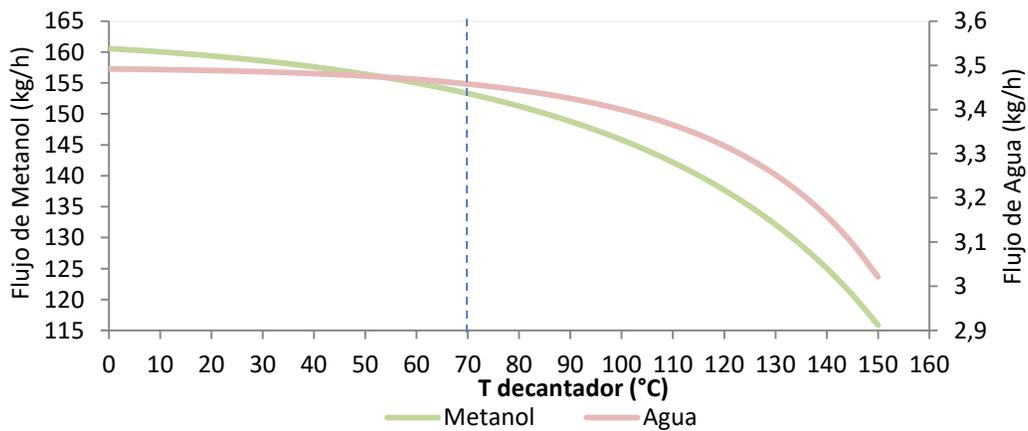


Fig. 6: Flujo de Metanol vs. Temperatura del decantador – Flujo de agua vs. Temperatura del decantador en la corriente LAVADO.

Operando el decantador a temperatura ambiente se logra recuperar el 99,79% del Agua y 98,09% del Metanol en la corriente LAVADO. Temperaturas de operación inferiores no aumentan la eficiencia de separación, sumando un consumo energético de enfriamiento improductivo, por lo que se decide utilizar esta temperatura de 25°C para el decantador. Con esta alternativa se reduce los AGL a un 0,17%. La simulación de esta alternativa tiene un requerimiento energético total de 757,17 kJ/s.

#### Análisis comparativo de costos Alternativa 1 vs Alternativa 2

Para llevar a cabo la adecuada selección de una de las alternativas tecnológicas planteadas se efectuó un análisis económico diferencial. Este análisis permite asegurar si una inversión adicional es económicamente viable.

En la primera alternativa es necesario disminuir la temperatura de la corriente AVUS-2 de 70°C a 46°C, mientras que en la segunda, de 70°C a 25°C estimando el servicio de agua de enfriamiento a partir de la ecuación de Ulrich & Vasudevan (2006) para temperaturas de entrada y salida de agua de 20°C y 25°C respectivamente. Sin embargo, este modelo es válido para caudales máscicos superiores a los encontrados en este trabajo. Por este motivo se decidió trabajar para el caudal correspondiente al límite inferior de Ulrich & Vasudevan (2006) obteniendo un costo de 560.192,37 USD/año para ambos procesos sobreestimando de esta manera ambos costos de enfriamiento

En la primera alternativa se requiere de glicerol para la torre de lavado, determinándose un costo anual de 1.084.305,74 USD/año a partir del costo por tonelada informado por ICIS pricing, (2014).

Los costos de adquisición de la torre de lavado y del decantador se evaluaron a partir de las ecuaciones propuestas por Turton *et al.* (2008). Para dichas ecuaciones se requiere del área de los equipos, siendo el área de la torre  $A=2,12 \text{ m}^2$ , obtenida a partir de la simulación la torre de lavado (Aspen HYSYS® V8.4). En tanto que el decantador se consideró como un tanque; para estimar su costo, su área ( $A= 13,50 \text{ m}^2$ ) se determinó por diseño (McCabe *et al.*, 1991). Por lo tanto, considerando un valor de 543,5 para el índice CEPCI de mayo 2016 ("Chemical Engineering ", 2016), los costos estimados para la torre y el decantador correspondieron a 6.189,69 USD y 52.826,09 USD, respectivamente.

En la Tabla 1 se presenta el costo total diferencial de cada alternativa, obtenido en función del costo de servicios y equipos involucrados.

A partir de la Tabla 1 se determinó que la Alternativa 2 tiene un costo anual de servicio 65,94% menor que el correspondiente a la Alternativa 1. Sin embargo, para la Alternativa 2 se requiere una inversión 88,28% mayor a la de la Alternativa 1. Ante esta situación, donde la Alternativa 1 presenta la menor inversión de capital, y la Alternativa 2 menores gastos anuales, se calculó el VAN del análisis diferencial para determinar cuál es la alternativa económicamente más viable utilizando una tasa de interés del 21,25% ("Banco Nación ", 2016).

Tabla 1: Costos totales: Alternativa 1 vs. Alternativa 2.

Costo (USD/año)	Alternativa 2 -Alternativa 1
Servicios	-1084305,75
Equipos	46636,4

En este análisis incremental se calcula en un solo flujo, que diferencias se producirán en los ingresos y egresos si se decide optar por la Alternativa 2. El análisis diferencial indica que la Alternativa 2 implica una inversión de capital adicional de 46.636,40 USD con un VAN de 3.108.898 USD, es decir que esta alternativa representa una ventajosa utilización de esos fondos adicionales requeridos.

Red de intercambio de calor

La optimización energética se llevó a cabo para la Alternativa 2, correspondiente al proyecto con separación por decantador (Fig. 5), seleccionada como mejor opción de diseño desde un punto de vista técnico-económico.

A partir del modelo del proceso se seleccionaron las corrientes frías (MET-CAT, AVUS, REHERVIDOR) y calientes (AVUS-2, CONDENSADOR), a fin de analizar la factibilidad de diseñar una red de intercambio de calor que permita minimizar el requerimiento de servicios externos de enfriamiento/calentamiento. En la Tabla 2 se muestran los parámetros de dichas corrientes. Se consideró un  $\Delta T$  mínimo de 5°C.

Tabla 2: Parámetros de las corrientes calientes y frías del proceso de esterificación de AVUs.

Corriente	TE (°C)	TS (°C)	Q (kJ/s)	FC (kJ/s-°C)
C1= MET-CAT	27,0	70,0	60,76	1,41
C2= AVUS	25,0	70,0	19,7	0,44
H1= AVUS-2	70,0	25,0	25,79	0,57
C3= REHERVIDOR	32,7	45,4	325,84	25,58
H2= CONDENSADOR	32,7	29,1	325,06	91,31

Utilizando el software Aspen Energy Analyzer®, se determinaron las temperaturas de las corrientes de servicio. Para el servicio de enfriamiento se utilizó agua a 15°C y para el servicio de calentamiento se utilizó vapor a 124°C.

El parámetro  $DTMAX$  se calcula a partir de la Ecuación (24).

$$DTMAX(i, j) = \max(0, TE(j) - TE(i), TE(j) - TS(i), TS(j) - TE(i), TS(j) - TS(i)) \tag{24}$$

Resolviendo el modelo matemático representado por las Ecuaciones (1-20) en el software GAMS® siguiendo la superestructura del proceso que se presenta en la Figura 7, se obtiene un requerimiento mínimo externo de calor ( $Q_{min.ext}$ ) de 710,16 kJ/s correspondiente a 327,28 kJ/s de enfriamiento y 382,88 kJ/s de calentamiento.

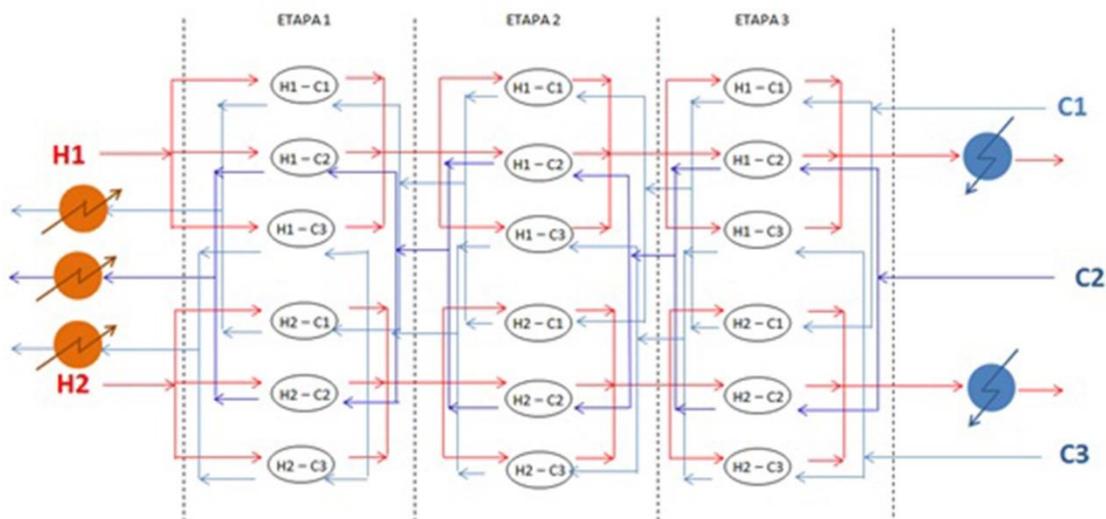


Fig. 7: Superestructura diseñada para la optimización energética de la esterificación de AVUs.

Puede notarse que esta optimización logra una reducción de servicio externo del 6,21% respecto de la Alternativa 2. Esto se debe a que las temperaturas de entrada y salida las corrientes H2 y C3 son muy cercanas, y no es factible termodinámicamente el intercambio calórico entre ellas, por lo que se diseñó una bomba de calor para utilizar la energía disponible en el condensador de la columna de destilación.

Atendiendo a las recomendaciones de Cengel & Boles (1996) se determina el ciclo de la bomba tal como ha sido desarrollado por Laborde *et al.* (2016). En dicho trabajo se selecciona el refrigerante R404a con una masa de 2,85 kg/s, 370,68 kJ/s liberados en el condensador y una potencia requerida de compresión de 48,47 kW.

El calor por unidad de tiempo que requiere el REHERVIDOR –obtenido a partir de la simulación del proceso- es de 325,84 kJ/s, mientras que el producido por la bomba de calor resulta superior. En función de ello, se decide resolver nuevamente la integración energética mediante el modelo matemático en código GAMS® sin excluir las corrientes H2 y C3 involucradas en la bomba de calor. Como resultado se obtiene un  $Q_{min.ext}$  de 61 kJ/s, correspondiendo a servicios externos de enfriamiento de 3,11 kJ/s y de calentamiento de 57,89 kJ/s obteniendo una reducción de los servicios externos del 64,21%.

En la Tabla 3 se muestran los servicios externos requeridos en el proceso básico sin integración energética, el proceso con integración energética mediante redes de intercambio de calor, y el proceso con integración energética mediante redes de intercambio de calor y empleo de bomba de calor, y el costo de los mismos calculados a partir de Ulrich & Vasudevan (2006).

Tabla 3: Cantidad de calor necesaria de servicio externo.

Proceso	Q (kJ/s)	Costo (USD/año)
Sin integración energética	757,15	20.328.674
Con integración de energética mediante redes de intercambio de calor	710,16	2.093.317
Con integración de energética mediante redes de intercambio de calor y aplicación de bomba de calor	61,0	1.719.831

Puede observarse que el proceso de esterificación de AVUs basado en el uso de un decantador para la separación de los ésteres metílicos formados, al cual se le realiza una integración energética mediante redes de intercambio de calor y aplicación de bomba de calor, requiere menos de 12 veces la cantidad de calor necesaria en el proceso sin integración de calor, por lo cual resulta claramente el más conveniente y esta conveniencia puede observarse también en el costo del servicio requerido.

#### Análisis de costo del proceso con bomba de calor

Se determinó el costo de los equipos del proceso de esterificación y de la bomba de calor, a partir de las ecuaciones presentadas por Turton *et al.* (2008) estimando el costo de la planta utilizando los porcentajes establecidos por Peters & Timmerhaus (1978). La inversión de la planta de esterificación sin bomba de calor es de 411.090 USD, el costo de capital de la bomba de calor es de 221.176 USD, con lo que la planta completa con bomba de calor tiene una inversión total de 632.266 USD, la bomba de calor representa el 35% de la inversión de la planta de esterificación.

Se calculó el VAN del análisis diferencial -entre los procesos con bomba de calor y la Alternativa 2 (sin integración)- determinando que la inversión en la bomba de calor es viable ya que el VAN diferencial es de 58.618.948 USD.

## CONCLUSIONES

En este trabajo se optimizó el proceso de esterificación de aceites vegetales usados (AVUs), determinándose en primer lugar una fracción de reciclo de Metanol de 0,88.

Se analizaron dos alternativas tecnológicas para el proceso: emplear una torre de lavado o un decantador para la separación, concluyéndose mediante el análisis diferencial, que esta última es la mejor opción dado que los gastos anuales resultaron más bajos, aún con una inversión de capital adicional de 46.636,40 USD sobre la alternativa 1, ya que tiene un VAN de 3.108.898 USD, lo que se justifica el capital adicional invertido.

En la optimización energética de la alternativa seleccionada, mediante la incorporación de una bomba de calor entre las corrientes del condensador y del rehervidor de la torre de destilación, y a través del diseño de una red de intercambio calórico entre las corrientes del proceso, se obtuvo un ahorro energético de servicios externos de un 64,21%.

La inversión de la bomba de calor representa un 35% de la inversión total de la planta de esterificación de AVUs, esta inversión adicional se justifica mediante un VAN de 58.618.948 USD.

En posteriores trabajos debiera analizarse el aprovechamiento del glicerol que se produce en la transesterificación subsiguiente al proceso de esterificación, a fin de disminuir los costos de servicios de la Alternativa 1. También disminuirán los costos de inversión por el uso de la bomba de calor, operativos y de servicios externos para la Alternativa 2, aunque, de todos modos, desde el punto de vista del medioambiente esta alternativa es altamente satisfactoria.

## AGRADECIMIENTOS

A la Universidad Nacional del Centro de la Provincia de Buenos Aires (UNICEN), al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) y al Programa REDES Internacionales VIII de la Secretaría de Políticas Universitarias (SPU) del Ministerio de Educación de la Nación por el apoyo otorgado para la realización de la presente investigación a través del financiamiento de recursos humanos y de infraestructura.

## REFERENCIAS

1. AspenTech (2015). <http://www.aspentech.com>.
2. Banco Nación (2016), from <http://www.bna.com.ar/>
3. Banerjee, A. & Chakraborty, R. (2009). Parametric sensitivity in transesterification of waste cooking oil for biodiesel production—A review. *Resources, Conservation and Recycling*, 53 (9), 490-497. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.resconrec.2009.04.003>
4. Berrios, M., Siles, J., Martín, M.A. & Martín, A. (2007). A kinetic study of the esterification of free fatty acids (FFA) in sunflower oil. *Fuel*, 86 (15), 2383-2388. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2007.02.002>
5. Boffito, D.C., Pirola, C., Galli, F., Di Michele, A. & Bianchi, C.L. (2013). Free fatty acids esterification of waste cooking oil and its mixtures with rapeseed oil and diesel. *Fuel*, 108 (0), 612-619. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2012.10.069>
6. Cengel, Y.A. & Boles, M.A. (1996). *Termodinámica* (Segunda Edición ed. Vol. Tomo II).
7. Chemical Engineering (2016). From <http://www.chemengonline.com/>
8. Flores Velázquez, R., Muñoz Ledo Carranza, R. & Villalb Valle, D. (2010). Inventario de emisiones en 2005 de gases de efecto invernadero por el sector energético mexicano. Investigación. *Ingeniería y Tecnología*, X, 35-43.

9. Hamilton, R.J. & Perkins, E.G. (2002). Química de los aceites y grasas usados para frituras. *A&G Magazine*, 3, 292-306.
10. Hwang, J., Bae, C. & Gupta, T. (2016). Application of waste cooking oil (WCO) biodiesel in a compression ignition engine. *Fuel*, 176, 20-31. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2016.02.058>
11. ICIS pricing. (2014). <http://www.icis.com/>
12. Inchaurregui - Méndez, J.A., Vázquez - Román, R., Ponce - Ortega, J.M. & Mannan, M.S. (2015). A Heat Exchanger Networks Synthesis Approach Based on Inherent Safety. *Journal of Chemical Engineering Research Updates*, 2, 22-29.
13. Isafiade, A.J. & Fraser, D.M. (2008). Interval-based MINLP superstructure synthesis of heat exchange networks. *Chemical Engineering Research and Design*, 86 (3), 245-257. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cherd.2007.11.001>
14. Kim, S.Y. & Bagajewicz, M. (2016). Global optimization of heat exchanger networks using a new generalized superstructure. *Chemical Engineering Science*, 147, 30-46. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ces.2016.02.002>
15. Laborde, M.F., Pagano, A.M., Gely, M.C., Serna - González, M. & Ponce - Ortega, J.M. (2016). *Diseño Óptimo e Integración Energética del Proceso de Esterificación de Aceites Vegetales Usados*. Trabajo presentado en CADI 2016 - III Congreso Argentino de Ingeniería, Resistencia, Chaco, Argentina.
16. Laborde, M.F., Serna Gonzalez, M., Pagano, A.M. & Gely, M.C. (2015). *Optimización Energética de la Esterificación de Aceites Vegetales Usados (AVUs)*. Trabajo presentado en CLICAP 2015 (Congreso Latinoamericano de Ingeniería y Ciencias Aplicadas). San Rafael, Mendoza, Argentina.
17. Lira-Barragán, L.F., Ponce-Ortega, J.M., Serna-González, M. & El-Halwagi, M.M. (2014). Optimal design of process energy systems integrating sustainable considerations. *Energy*, 76, 139-160. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.energy.2014.04.111>
18. López, M.T., Roldán, C.A.I. & Janna, F.C. (2006). Uso de las bombas de calor de alta temperatura como alternativa para el uso racional de energía en la industria. *Producción + Limpia*, 2, 28-45.
19. Luo, X., Huang, X., El-Halwagi, M.M., Ponce-Ortega, J.M. & Chen, Y. (2016). Simultaneous synthesis of utility system and heat exchanger network incorporating steam condensate and boiler feedwater. *Energy*, 113, 875-893. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.energy.2016.07.109>
20. McCabe, W.L., Smith, J.C. & Harriot, P. (1991). *Operaciones Unitarias en Ingeniería Química* (Cuarta ed.). McGraw-Hill.
21. Mohammadshirazi, A., Akram, A., Rafiee, S. & Bagheri Kalhor, E. (2014). Energy and cost analyses of biodiesel production from waste cooking oil. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 33 (0), 44-49. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2014.01.067>
22. Nasir, N.F., Daud, W.R.W., Kamarudin, S.K. & Yaakob, Z. (2013). Process system engineering in biodiesel production: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 22 (0), 631-639. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2013.01.036>
23. Peters, M.S. & Timmerhaus, K.D. (1978). *Diseño de plantas y su evaluación económica para ingenieros químicos*. Editorial Géminis. Nueva edición en inglés: 4a de 1991. Editorial McGraw-Hill

24. Townsend, D.W. & Linnhoff, B. (1983). Heat and Power Networks in Process Design. Part I: Criteria for Placement of Heat Engines and Heat Pumps in Process Networks. *AIChE Journal*, 29, 742-748.
25. Turton, R., Bailie, R. C., Whiting, W. B. & Shaeiwitz, J. A. (2008). *Analysis, synthesis, and design of chemical processes* (Tercera Edición ed.): Prentice Hall.
26. Ulrich, G.D. & Vasudevan, P.T. (2006). How to estimate utility costs. *Chem. Eng*, 113(4), 66-69.
27. Wang, L., Dong, X., Jiang, H., Li, G. & Zhang, M. (2014). Preparation of a novel carbon-based solid acid from cassava stillage residue and its use for the esterification of free fatty acids in waste cooking oil. *Bioresource Technology*, 158(0), 392-395. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2014.02.132>
28. Yaakob, Z., Mohammad, M., Alherbawi, M., Alam, Z. & Sopian, K. (2013). Overview of the production of biodiesel from Waste cooking oil. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 18(0), 184-193. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2012.10.016>
29. Yee, T.F. & Grossmann, I.E. (1990). Simultaneous optimization models for heat integration—II. Heat exchanger network synthesis. *Computers & Chemical Engineering*, 14(10), 1165-1184. doi: [http://dx.doi.org/10.1016/0098-1354\(90\)85010-8](http://dx.doi.org/10.1016/0098-1354(90)85010-8)
30. Zhang, Y., Dubé, M.A., McLean, D.D. & Kates, M. (2003). Biodiesel production from waste cooking oil: 1. Process design and technological assessment. *Bioresource Technology*, 89(1), 1-16. doi: [http://dx.doi.org/10.1016/S0960-8524\(03\)00040-3](http://dx.doi.org/10.1016/S0960-8524(03)00040-3)