

DISEÑO CONCEPTUAL, SIMULACIÓN Y OPTIMIZACIÓN DEL PROCESO DE PRODUCCIÓN DE
LACTATO DE ETILO

INVESTIGADORES

JESSICA ARROYAVE RESTREPO

LUISA F. CORREA MORENO

DAVID DUQUE LOZANO

UNIVERSIDAD EAFIT

ESCUELA DE INGENIERÍA

DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA DE PROCESOS

MEDELLÍN

2015

DISEÑO CONCEPTUAL, SIMULACIÓN Y OPTIMIZACIÓN DEL PROCESO DE PRODUCCIÓN DE
LACTATO DE ETILO

JESSICA ARROYAVE RESTREPO

LUISA F. CORREA MORENO

DAVID DUQUE LOZANO

PROYECTO DE GRADO PARA OPTAR AL TÍTULO DE INGENIERO DE PROCESOS

ASESOR

DIEGO A. ACOSTA MAYA, PH.D.

UNIVERSIDAD EAFIT

ESCUELA DE INGENIERÍA

DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA DE PROCESOS

MEDELLÍN

2015

Nota de aceptación:

Firma del presidente del jurado

Firma del jurado

Firma del jurado

CIUDAD Y FECHA

AGRADECIMIENTOS

Los investigadores agradecen a todo aquel que de una u otra forma con su paciencia y disposición, permitió el desarrollo oportuno del presente proyecto de grado:

A nuestros padres por su apoyo incondicional y paciencia durante todo este proceso.

DIEGO ANDRÉS ACOSTA MAYA, asesor del proyecto, por su conocimiento, su apoyo y disposición en la consecución de cada una de las etapas del proyecto.

SANTIAGO BUILES TORO, profesor de Simulación de Procesos, por permitirnos asistir a sus clases y resolver nuestras dudas.

CONTENIDO

INTRODUCCIÓN.....	1
1. JUSTIFICACIÓN.....	2
1.1 Académica.....	2
1.2 Tecnológica.....	2
1.3 Económica.....	2
1.4 Ambiental.....	2
2. OBJETIVOS.....	3
2.1 Objetivo General.....	3
2.2 Objetivos Específicos.....	3
3. MARCO TEÓRICO.....	4
3.1 Lactato de Etilo.....	4
3.2 Materias primas para la producción de lactato de etilo.....	5
3.3 Proceso de esterificación.....	6
3.4 Catalizador: Resina de intercambio iónico – Amberlyst 15®.....	8
4. ANTECEDENTES.....	9
5. METODOLOGÍA.....	13
5.1 Elaboración del Diseño Conceptual.....	13
5.2 Simulación de la planta de producción.....	13
5.3 Optimización de la planta de producción.....	14
6. ESPECIFICACIONES DE DISEÑO (PDS).....	15
6.1 Materias Primas.....	15
6.2 Ubicación geográfica.....	19
6.3 Mercado potencial y capacidad de producción.....	20
6.4 Seguridad y medio ambiente.....	23
7. DISEÑO CONCEPTUAL Y SIMULACIÓN.....	25
7.1 Reacción química.....	25
7.2 Procesos de separación.....	46
7.3 Otros equipos del proceso.....	53
7.4 Especificaciones de los equipos del caso base.....	61
7.5 Diagramas de proceso.....	65

8.	OPTIMIZACIÓN	68
8.1	Análisis de las condiciones de reacción	68
8.2	Diseño del reactor optimizado	72
8.3	Integración energética	72
8.4	Especificaciones de los equipos del caso optimizado	84
8.5	Diagrama de flujo de proceso (PFD) del caso optimizado	89
9.	COMPARACIÓN ECONÓMICA.....	90
9.1	Costos de los Equipos.....	90
9.2	Costos de Manufactura	92
9.3	Análisis Financiero.....	99
10.	CONCLUSIONES	101
	BIBLIOGRAFÍA.....	102

Lista de Tablas

Tabla 1: Importaciones y producción de diferentes solventes de la actividad petroquímica en Colombia en el 2002, en toneladas (Rubiano, Marciales, & Duarte, 2002).	9
Tabla 2: Producción mundial de etanol en los mayores productores a nivel mundial en millones de litros.	16
Tabla 3: Propiedades fisicoquímicas del catalizador Amberlyst-15.	17
Tabla 4: Condiciones de operación de los procesos con el catalizador Amberlyst 15.	17
Tabla 5: Aplicación de Amberlyst-15 en reacciones orgánicas.	18
Tabla 6: Volumen de importaciones de productos químicos orgánicos y representatividad en el mercado.	22
Tabla 7: Propiedades fisicoquímicas de los reactivos y productos de la reacción (Pereira, Silva, & Rodrigues, 2011).	25
Tabla 8: Coeficientes de actividad de la mezcla cuaternaria (Pereira, et al., 2008).	28
Tabla 9: Distribución de oligómeros del AL en soluciones acuosas (Vu, y otros, 2005).	30
Tabla 10: Consideración de la presencia de oligómeros en la literatura.	33
Tabla 11: Desviación entre el efecto de la relación molar inicial de EtOH: AL en la conversión de AL a 80°C y utilizando 2.4% w/w de catalizador con el modelo cinético planteado y los datos reportados por (Pereira et al., 2008).	34
Tabla 12: Desviación en el efecto de la temperatura en la conversión de AL con una relación molar de EtOH/AL de 1.8 y utilizando 2.4% w/w de catalizador con el modelo cinético planteado y los datos reportados por (Pereira et al., 2008).	36
Tabla 13: Desviación entre el efecto de la cantidad de catalizador en la conversión de AL con una relación molar de EtOH/AL de 1.8 y una temperatura de 80°C con el modelo cinético planteado y los datos reportados por (Pereira et al., 2008).	37
Tabla 14: Parámetros de diseño y operación del reactor.	42
Tabla 15: Condiciones de flujo de la entrada y salidas del reactor de Gibbs.	45
Tabla 16: Resultados del diseño de la torre multicomponentes.	48
Tabla 17: Resultados del diseño de la torre AL-LE.	49
Tabla 18: Dimensiones de las torres de destilación.	53
Tabla 19: Resultados de cálculo para el calentamiento de la corriente de entrada.	56
Tabla 20: Resultados de cálculo para el enfriador de la corriente de los fondos de AL.	57
Tabla 21: Resultados de cálculo para el intercambiador de calor de la corriente del destilado de EtOH.	57
Tabla 22: Parámetros de diseño y selección de bombas en el proceso.	59
Tabla 23: Hoja de especificaciones de C1 A/B: reactor del caso base.	61
Tabla 24: Hoja de especificaciones de K1: Torre de destilación multicomponentes.	62
Tabla 25: Hoja de especificaciones de K2: Torre de destilación etanol - agua.	63
Tabla 26: Hoja de especificaciones de K3: Torre de destilación LE - AL.	64
Tabla 27: Conversión de AL en la reacción con diferentes concentraciones másicas de AL y relaciones molares por exceso de EtOH.	68
Tabla 28: Relación entre la temperatura y la conversión de AL para [EtOH]/AL = 3 y 5.	69

Tabla 29: Parámetros de diseño y operación del reactor del caso optimizado.	72
Tabla 30: Parámetros de diseño del intercambiador de calor del caso optimizado.	74
Tabla 31: Dimensiones del intercambiador de calor.....	77
Tabla 32: Parámetros de diseño de la torre multicomponentes – caso optimizado.	79
Tabla 33: Parámetros de diseño de la torre LE – AL: caso optimizado.	80
Tabla 34: Especificaciones de diseño de las bombas usadas en el caso optimizado.	82
Tabla 35: Hoja de especificaciones de C1 A/B: Reactor del caso optimizado.	84
Tabla 36: Hoja de especificaciones de K1: Torre de destilación multicomponentes del caso optimizado.	85
Tabla 37: Hoja de especificaciones de K2: Torre de destilación EtOH - agua del caso optimizado. .	86
Tabla 38: Hoja de especificaciones de K3: Torre de destilación LE – AL del caso optimizado.	87
Tabla 39: Hoja de especificaciones de W1: Intercambiador de calor del caso optimizado.	88
Tabla 40: Costos de capital en el proceso en dólares americanos.....	93
Tabla 41: Salario mínimo en Colombia para el año 2015.....	94
Tabla 42: Costos unitarios del vapor de calentamiento.....	95
Tabla 43: Costo anual total de los servicios en el proceso.....	97
Tabla 44: Costo anual de los reactivos.	97
Tabla 45: Costos anuales totales de manufactura en el proceso.....	99
Tabla 46: Flujo de caja del caso base.	100
Tabla 47: Flujo de caja del caso optimizado.....	100

Lista de Figuras

Figura 1: Estructura química del Amberlyst 15®	8
Figura 2: Formación de oligómeros en soluciones acuosas de diferente concentración de AL.	31
Figura 3: Distribución molar de oligómeros en la reacción de esterificación. EtOH/AL=3, T=90°C, Fracción másica del catalizador = 2.4% (Pereira C. , 2009).....	32
Figura 4: Desviación entre el efecto de la relación molar inicial de EtOH : AL en la conversión de AL a 80°C y utilizando 2.4% w/w de catalizador con el modelo cinético planteado (línea continua) y los datos reportados por (Pereira et al., 2008).	35
Figura 5: Comparación entre efecto de la temperatura en la conversión de AL con una relación molar de EtOH/AL de 1.8 y utilizando 2.4% w/w de catalizador con el modelo cinético planteado (línea continua) y los datos reportados por (Pereira et al., 2008).	36
Figura 6: Comparación entre el efecto de la cantidad de catalizador en la conversión de AL con una relación molar de EtOH/AL de 1.8 y una temperatura de 80°C con el modelo cinético planteado (línea continua) y los datos reportados por (Pereira et al., 2008).	37
Figura 7: Efecto de la temperatura sobre el tiempo de reacción y el LHSV del sistema con una conversión del 70% del AL.....	39
Figura 8: Flujos en la entrada y salida del reactor modelados en Polymath.	42
Figura 9: Ilustración del taque de separación simulado para la validación del paquete termodinámico.....	44
Figura 10: Reactor de Gibbs.	45
Figura 11: Fracciones molares a la entrada y salida del reactor.	46
Figura 12: Resultados de la simulación de la torre multicomponentes.....	48
Figura 13: Resultados de la simulación de la torre AL-LE.....	50
Figura 14: Resultados de la simulación de la torre EtOH-Agua.....	51
Figura 15: Composición, capacidad calorífica y cambios de temperatura requeridos en los flujos calientes y fríos del sistema.	54
Figura 16: Esquema del calentador de la corriente de entrada.....	55
Figura 17: Esquema del enfriador de los fondos de K3.....	56
Figura 18: Esquema del enfriador de los destilados de K2.	57
Figura 19: Diagrama simulación Caso Base en el software Aspen HYSYS.....	60
Figura 20: Diagrama de entradas y salidas.....	65
Figura 21: Margen de contribución del proceso en \$MM/año.....	65
Figura 22: Conversión molar de AL en la reacción respecto a la concentración de la solución acuosa de AL.....	69
Figura 23: Efecto de la temperatura sobre la conversión de equilibrio en el reactor para una solución del 85% de AL y REtOH/AL = 3 y 5.....	70
Figura 24: Cinética de la reacción y tiempo espacial en reactor a diferentes temperaturas (50-80°C).....	70
Figura 25: Masa requerida de catalizador respecto a la temperatura de reacción.....	71
Figura 26: Perfil de temperaturas de las corrientes en el intercambiador de calor del caso optimizado.	73

Figura 27: Esquema del intercambiador de calor del caso optimizado.	74
Figura 28: Esquema del intercambiador de calor del caso optimizado.	75
Figura 29: Condiciones de entrada y salida en el intercambiador de calor del caso optimizado.	78
Figura 30: Resultados simulación del reactor - caso optimizado.	78
Figura 31: Resultados de la separación en la torre multicomponentes – caso optimizado.	80
Figura 32: Resultados de la simulación de la torre LE – AL: caso optimizado.	81
Figura 33: Resultados de la simulación de la torre de separación EtOH – Agua: caso optimizado. .	82
Figura 34: Diagrama de simulación del Caso Optimizado en Aspen HYSYS.	83

1. INTRODUCCIÓN

La creciente necesidad de la industria por utilizar materiales eficientes y de bajo costo como también las fuertes regulaciones ambientales vigentes, han impulsado el diseño de procesos en búsqueda de productos más verdes, los cuales se han desarrollado como alternativas ambientalmente amigables frente a los compuestos derivados de la industria petroquímica. En los últimos años se ha encontrado un importante potencial en los productos sintetizados por materia prima renovable, tal como la biomasa, entre los cuales se encuentran ésteres como el lactato de etilo.

El lactato de etilo es considerado un solvente verde, no carcinogénico, no corrosivo y no tóxico aprobado por la FDA para su uso en la industria de alimentos y la EPA como una alternativa viable frente al uso de solventes tradicionales. El compuesto se sintetiza por medio de una reacción de esterificación de ácido láctico con etanol, y se utiliza principalmente en la industria farmacéutica, de alimentos, y como solvente en diversas aplicaciones industriales.

En Colombia, el lactato de etilo debe ser importado para su uso en la industria local, puesto que no existe una empresa nacional que lo sintetice. Adicionalmente, existe una demanda local y regional de solventes derivados de la petroquímica como el benceno, tolueno y xileno superior a las 20.000 toneladas anuales, con el potencial de ser reemplazados por esta alternativa verde, con base en reportes de tendencias de mercado reportadas en la literatura.

Este proyecto tiene como propósito diseñar conceptualmente, simular y optimizar el proceso productivo del lactato de etilo por esterificación de ácido láctico con etanol. Para el diseño, se utilizarán modelos matemáticos y termodinámicos reportados por trabajos enfocados en la cinética y el equilibrio propio de la reacción para sintetizar este éster. Se determinarán los principales parámetros de diseño y operación del proceso productivo, y se optimizará con el fin de establecer un proceso competitivo, técnica y competitivamente viable.

1. JUSTIFICACIÓN

El lactato de etilo es un solvente verde no tóxico y amigable con el medio ambiente que puede reemplazar diversos solventes derivados de la petroquímica en aplicaciones industriales. Este compuesto no es producido en Colombia en la actualidad. Con el desarrollo del proyecto se busca diseñar conceptualmente, simular y optimizar el proceso de producción del lactato de etilo en Colombia.

1.1 Académica

Con este proyecto se pretende contribuir a la industria dejando como legado la posibilidad de producir un solvente amigable con el medio ambiente, eficiente y de bajo costo que sustituye productos químicos tales como: tolueno, xileno y acetona que generan un impacto ambiental negativo. Para llevar a cabo esto, se pondrán en práctica todos los conceptos aprendidos durante la carrera *Ingeniería de procesos*, en materias como: transferencia de masa, transferencia de calor, estadística y diseño de experimentos, balances de materia y energía, procesos industriales, termodinámica, termodinámica del equilibrio, diseño de reactores, diseño en ingeniería de procesos y simulación de procesos.

1.2 Tecnológica

Al simular y optimizar el modelo base de producción de lactato de etilo, se espera obtener el diseño conceptual de un proceso productivo competitivo y rentable.

1.3 Económica

Se espera diseñar un proceso rentable para la producción del lactato de etilo a partir de etanol y ácido láctico mediante catálisis heterogénea, menos costoso que el importado y con una calidad comparable en términos de pureza.

1.4 Ambiental

El lactato de etilo es un solvente amigable con el medio ambiente proveniente de materias primas generadas a partir de biomasa, que puede sustituir solventes derivados del petróleo, lo cual disminuiría el impacto ambiental de su uso, en la industria de hidrocarburos y derivados de estos.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo General

Diseñar conceptualmente una planta de producción de lactato de etilo a partir de la esterificación de ácido láctico con etanol.

2.2 Objetivos Específicos

- Desarrollar el *Project Design Specification* (PDS), para una planta de producción de lactato de etilo teniendo en cuenta la demanda estimada en el país y posibles mercados de la zona.
- Simular el proceso de producción de lactato de etilo teniendo en cuenta la termodinámica y fenomenología del proceso basado en datos experimentales reportados en la literatura abierta para construir el caso base.
- Optimizar la temperatura, composiciones de los reactivos y la masa de catalizador en la reacción catalítica heterogénea del proceso de producción de lactato de etilo para maximizar la selectividad del reactor hacia la producción de lactato de etilo.
- Diseñar el sistema de separación para la recuperación de materias primas que no reaccionaron para recircularlas al reactor.
- Integrar la planta energéticamente para la minimización de consumo de servicios y costos de capital de equipos de intercambio de calor en el proceso.
- Simular el proceso de producción de lactato de etilo optimizado y compararlo con el caso base.
- Calcular los indicadores financieros del proceso de producción de lactato de etilo para los casos base y optimizado para compararlos desde el punto de vista económico.

3. MARCO TEÓRICO

3.1 Lactato de Etilo

El lactato de etilo (LE) es un éster orgánico sintetizado por una reacción de esterificación entre etanol y ácido láctico. Dichas materias primas pueden obtenerse a bajo costo por fermentación de biomasa (Pereira & Rodrigues, 2014). LE es considerado un solvente verde, amigable con el medio ambiente por los reactivos que se utilizan para su síntesis, por ser 100% biodegradable, no tóxico, no corrosivo, de fácil reciclaje, no tener efectos negativos sobre la capa de ozono (Clary, Feron, & Van Velthuisen, 1998) y por su alto nivel de solvencia y miscibilidad con compuestos orgánicos (Manic, y otros, 2012) (Pereira, Silva, & Rodrigues, 2011).

Recientemente, el LE ha recibido mucha atención en la industria, debido a que es visto como un excelente solvente verde y su biodegradabilidad (Kasinathan, Kwak, Uhwang, & Hwang, 2010). Puede fácilmente reemplazar solventes halogenados y se puede utilizar en una gama extensa de aplicaciones industriales. Por ejemplo, en la industria de alimentos para su preservación y como aromatizante; tiene aplicación en la industria farmacéutica y cosmética (Delgado, Sanz, & Beltrán, 2006), en productos para el hogar como envases y plásticos biodegradables, así como en chips semiconductores para las computadoras y equipos electrónicos (Kasinathan et al., 2010), y en la fabricación de polímeros biodegradables como sustituto de petroquímicos convencionales de los polímeros (Delgado, Sanz, & Beltrán, 2006).

La rigurosidad en la reglamentación sobre seguridad ocupacional y gestión ambiental se ha fortalecido en los últimos años en Colombia (Rojas, 2009), (Sistema de Información Ambiental de Colombia, 2015). Esto, sumado a la variabilidad de los precios del petróleo crudo, son razones convincentes para el diseño e implementación de productos y procesos más verdes. Algunos solventes verdes han sido utilizados o desarrollados como una alternativa más ecológica a los solventes petroquímicos; el agua el más popular, el dióxido de carbono supercrítico y líquidos iónicos (Sheldon, 2005). Anastas y Warner estipularon "los doce principios de la química verde" (Anastas & Warner, 1998), con una lista de sugerencias sobre cómo diseñar procesos, y productos ecológicos y benignos para el entorno. Las características principales del LE cumplen con la mayoría de estos principios, entre los cuales los más importantes son:

- a) "Utilizar materias primas renovables": El LE se produce a partir de materias primas renovables que pueden obtenerse por fermentación de biomasa para producir etanol y ácido láctico.

- b) "Síntesis química poco peligrosa": El LE es 100% biodegradable, fácil de reciclar, no corrosivo, no carcinogénico, no tóxico, y la FDA (entidad reguladora de alimentos y medicamentos de Estados Unidos) aprobó su uso en productos alimenticios.
- c) "Prevención" y "Catálisis": El LE se produce usando catalizadores heterogéneos y sin utilizar un exceso de cualquiera de los reactivos; la eliminación de catalizadores homogéneos como ácidos minerales evita la presencia de catalizadores corrosivos y, como consecuencia, elimina un paso adicional en el proceso productivo para su neutralización.
- d) "Diseño para la Eficiencia Energética": El LE se produce mediante el uso de tecnologías híbridas de reacción, donde la separación de los productos tiene lugar en una sola unidad, eliminando el uso de solventes, reduciendo el costo de capital, requiriendo menos unidades de separación y consumiendo menos energía.

3.2 Materias primas para la producción de lactato de etilo.

3.2.1. Etanol

El etanol (C_2H_6O) o alcohol etílico, es un líquido incoloro en condiciones normales, producido en la industria principalmente por la fermentación de azúcares. Es un alcohol primario utilizado como solvente, antiséptico, combustible, y es el principal alcohol encontrado en bebidas alcohólicas (National Center for Biotechnology Information, 2011). El etanol es una importante materia prima en la industria química y el más utilizado en la producción de biocombustibles para el transporte. Puede ser producido a partir de cultivos de biomasa, como los cultivos de azúcar, por ejemplo, caña de azúcar y remolacha azucarera; cultivos de almidón, por ejemplo, maíz y yuca, o materias primas celulósicas (madera, hierbas y residuos agrícolas). La producción mundial de etanol está creciendo cada año de acuerdo con el Informe de Merchant Investigación y Consultoría (Merchant Research & Consulting, 2013). EE.UU. es el líder en el mercado mundial de etanol, con un 59% de participación en la producción, seguido por Brasil con un 24% (Sheldon, 2005). En el 2012 Colombia se encontraba como décimo productor de etanol derivado de la caña de azúcar en el mundo, con una capacidad instalada de 1.2 millones de litros diarios (El Espectador, 2014).

3.2.2. Ácido Láctico

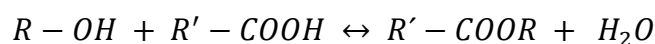
El ácido láctico ($C_3H_6O_3$), o ácido 2-hidroxiopropanoico, es un ácido carboxílico con un papel importante en diversos procesos biológicos como intermediario en el metabolismo de la glucosa en la mayoría de los seres vivos, y comúnmente usado en la producción de energías renovables (NNFCC, 2010). Puede ser producido por la fermentación de diferentes carbohidratos, tal como la glucosa usando el microorganismo *Lactobacillus lactis*, sacarosa

usando *Lactobacillus dekbreuckii*, o lactosa usando *Lactobacillus helveticus* (García, Arrázola, & Durango, 2010) (Benninga, 1990). De acuerdo con un reciente informe de Global Industry Analysts Inc., se pronostica que el mercado global del ácido láctico podría llegar a ser de 328.900 toneladas métricas en el año 2015 (Global Industry Analysts, 2012). Este crecimiento del mercado es impulsado por un aumento en la demanda de los mercados de uso final existentes principalmente para la producción de ácido poliláctico biodegradable, un conocido material de bioplástico sostenible y el desarrollo de nuevas aplicaciones del producto (Wee, Kim, & Ryu, 2006), lo cual ha impulsado la reducción del precio de este compuesto.

3.3 Proceso de esterificación

La esterificación es un proceso en el cual se sintetiza un éster a partir de la reacción química de un ácido carboxílico y un alcohol (Clark, 2003).

Ecuación 3-1



La esterificación de ácidos carboxílicos y alcoholes es un ejemplo típico de una reacción de equilibrio que produce agua como subproducto. La conversión es generalmente baja debido a los límites impuestos por el equilibrio termodinámico (Zeki, Al-Hassani, & Al-Jendeel, 2010). Para lograr un alto rendimiento del éster, se acostumbra conducir la posición del equilibrio hacia el lado del éster, ya sea usando un gran exceso de uno de los reactivos (por lo general el alcohol) o usando destilación reactiva para lograr la eliminación del producto (Benedict, Parulekar, & Tsai, 2003).

Con esto en mente, la esterificación del ácido láctico y etanol se estudia en reactores con o sin un catalizador sólido. Las expresiones de velocidad para la esterificación homogénea y heterogénea se obtienen a partir de los datos experimentales utilizando ecuaciones diferenciales y métodos integrales (Benedict, Parulekar, & Tsai, 2003).

Para el proceso de producción de LE se utilizará Amberlyst 15[®], el catalizador heterogéneo en forma de resina de intercambio iónico.

Catálisis es un fenómeno por el cual una reacción química es acelerada por una adición en pequeñas cantidades de una sustancia ajena a esta llamado catalizador. Un catalizador adecuado puede mejorar la velocidad de una reacción termodinámicamente viable, sin embargo la estequiometría y el equilibrio termodinámico se mantienen invariables. La mayoría de los catalizadores son sólidos o líquidos, aunque también se pueden encontrar en forma gaseosa (Deutschmann et al., 2009). Una implicación muy importante de la catálisis heterogénea es que la velocidad de reacción a la que transcurre el proceso puede incluir el

efecto de la velocidad de los fenómenos de transferencia de masa interfacial sobre la velocidad de la reacción propiamente dicha. Aproximadamente, un 80% de los procesos catalíticos comerciales se basan en la catálisis heterogénea (Izquierdo, & Torres, 2004).

3.2.3. Reactor batch

Un reactor batch es usado para probar procesos que no han sido totalmente desarrollados, para la manufactura de productos costosos y para procesos que son difíciles de convertir a operaciones continuas. El reactor puede ser cargado a través de las aberturas ubicadas en la parte superior del reactor. Este tipo de reactor tiene la ventaja de alcanzar altas conversiones dejando los reactivos dentro del reactor por varios periodos de tiempo, pero también tienen la desventaja de tener altos costos de operación por lote, la variabilidad del producto de lote en lote, y la dificultad de la producción a gran escala (Fogler H. S., 2006).

3.2.4. Reactor de flujo tapón (PFR)

El reactor de flujo tapón también es conocido como reactor tubular o PFR, siglas en inglés *plug flow reactor*. En el reactor tubular, los reactivos se consumen continuamente a medida que avanzan en la longitud del reactor. Al modelarlo se asume que la concentración varía continuamente en la dirección axial a través del reactor. Consecuentemente, la velocidad de reacción también variará axialmente, puesto que es una función de la concentración excepto para reacciones de orden cero (Fogler H. S., 2006).

El uso de ese tipo de reactores presenta varias ventajas adicionales, como la simplicidad para aportar o retirar el calor necesario para la reacción cuando se configura como un intercambiador de tubos y coraza, en donde el catalizador es ubicado dentro de los tubos, el medio reactivo fluye por los tubos, y el fluido de calentamiento o enfriamiento por la coraza (Couper, Penney, & Fair, 1988).

Los reactores tubulares pueden ser diseñados para resistir condiciones extremas (hasta 3000 bar y 900°C), ya que su geometría cilíndrica compensa esfuerzos y permite diseños que con pequeños espesores de pared alcanzan grandes resistencias mecánicas, por lo que, para condiciones de trabajo a altas presiones y temperaturas, suele ser más económico trabajar con reactores tubulares que con reactores de tanque agitado (Márquez, 2006).

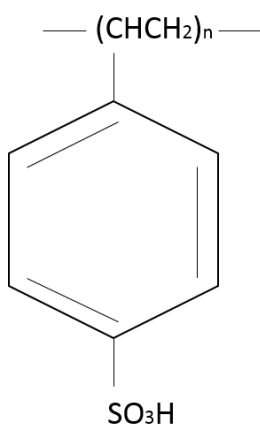
Según las condiciones específicas que requiera la reacción concreta con la que se pretende trabajar, el PFR adaptará múltiples variaciones. Cuando se requiere un catalizador sólido en la reacción el reactor tubular debe ser de lecho fijo. Esta será la configuración de reactor que se utilizará para esta investigación.

3.4 Catalizador: Resina de intercambio iónico – Amberlyst 15®.

Las resinas de intercambio iónico son polímeros sólidos que tienen unidos covalentemente grupos ionizables ácidos o básicos (Primo Yúfera, 2006).

Estas resinas tienen un grado de polimerización adecuado para que sus gránulos se hinchen con agua o con soluciones salinas y sus grupos ácidos o básicos se ionizan formando una matriz sólida cargada y sus iones difusibles en el medio pero retenidos por la carga de la matriz y, no sólo en la superficie del gránulo, sino también en el interior del gel (Primo Yúfera, 2006).

Figura 1: Estructura química del Amberlyst 15®.



Antes de 1950, se habían publicado solo algunos artículos detallando la aplicación de las resinas de intercambio iónico, pero solo desde la última década del siglo XX su campo de aplicación se ha extendido enormemente. Como en todos los campos que se encuentran en rápida expansión, también en este los fabricantes se esfuerzan en mejorar sus productos, y frecuentemente introducen en el mercado nuevas resinas que desplazan las antiguas (Brown & Salle, 1997).

Una de las resinas iónicas con mayor uso a nivel industrial es Amberlyst 15®. En la última década la química de la resina ha experimentado un rápido desarrollo. Este creciente interés por esta resina de intercambio iónico se debe principalmente a sus propiedades altamente selectivas, combinadas con su carácter benigno para el medio ambiente y su disponibilidad comercial. Amberlyst 15® es ahora usado comúnmente en síntesis orgánicas como catalizador ácido heterogéneo reutilizable para varias transformaciones selectivas de moléculas simples y complejas (Pal, Sarkar, & Khasnobis, 2012).

4. ANTECEDENTES

El LE tiene diversas aplicaciones en la industria, debido a sus propiedades como solvente y reactivo de síntesis. Sus propiedades hacen que sea un remplazo viable para diferentes solventes derivados de la industria petroquímica, tales como el benceno, el tolueno, el xileno, la acetona (Pereira & Rodrigues, 2014), MEK “metil-etil-cetona”, MIBK “metil-isobutil-cetona” (Nikles et al., 2001), y NMP “N-metil-2-pirrolidona” (Reisch, 2008), los cuales son considerados tóxicos y peligrosos por sus efectos en el organismo, tales como toxicidad sistémica, efectos narcóticos, dermatosis y afección a diferentes tejidos y órganos (Rubiano, Marciales, & Duarte, 2002). Entre sus usos como solvente, se ha utilizado como solvente de pinturas, como agente limpiador de grasas, aceites y adhesivos en la industria plástica y en la industria de superficies metálicas. También se utiliza como un agente saborizante en la industria de alimentos, como un solvente o excipiente en la industria farmacéutica (Muse & Colvin, 2005), y para la remoción de metales de lodos agroindustriales (Li et al., 2010). Otros usos, incluyen el uso de este compuesto para la extracción de compuestos específicos de alto valor de fuentes vegetales, para los cuales, tradicionalmente, se utilizan solventes como el éter de petróleo, la bencina de petróleo, el acetato de etilo, la acetona, el cloroformo y los solventes mencionados anteriormente. Algunos de los compuestos que pueden ser extraídos por el LE son, la cafeína, vainillina, ácido vanílico, ácido caféico, ácido ferúlico, timol (Manic et al., 2012), carotenoides (Ishida & Chapman, 2009) y tocoferoles (Vicente et al., 2011).

Debido a las propiedades de este compuesto, en los últimos años se ha estudiado el potencial que tiene el LE como solvente verde. El precio del petróleo, el cual es la base de la industria petroquímica de la cual se obtienen los solventes tradicionales, ha sufrido cambios significativos en los últimos años (World Bank Group, 2014). En el 2010, la producción de benceno fue cercana a las 40 millones de toneladas, la de tolueno 18 millones y la de xilenos 43 millones a nivel mundial (Verband Der Chemischen Industrie, 2012).

Tabla 1: Importaciones y producción de diferentes solventes de la actividad petroquímica en Colombia en el 2002, en toneladas (Rubiano, Marciales, & Duarte, 2002).

<u>Solvente</u>	<u>Importación</u>	<u>Producción</u>
Benceno	4000	4300
Tolueno	3000	5700
Xilenos	7200	7500

Como se evidencia en la Tabla 1, la gran demanda de solventes en Colombia representa una oportunidad viable para comercializar LE como solvente verde, aprovechando la facilidad para la obtención de las materias primas para su síntesis.

En vista del potencial que tiene el LE como solvente verde y sus diferentes aplicaciones, diversos procesos de síntesis de LE se han estudiado en los últimos años. Las reacciones de esterificación se caracterizan por darse en un medio ácido, y en el caso de la producción de LE, el ácido láctico tiene como función ser tanto un reactivo como un catalizador. Sin embargo, esta auto-catálisis conlleva a una cinética lenta de la reacción, y se deben utilizar otros catalizadores ácidos para que la reacción tenga una conversión alta. La cinética de la reacción entre ácido láctico y etanol para formar LE ha sido estudiada desde 1957 (Troupe & Dimilla, 1957). Para ese entonces, se utilizó ácido sulfúrico como catalizador, y se determinó que la velocidad de la reacción aumentaba considerablemente con un aumento en la temperatura y con la concentración del catalizador. Sin embargo, fue el origen de diversos problemas en la reacción por la degradación del ácido láctico con altas concentraciones de ácido sulfúrico, por la miscibilidad del catalizador en el medio reaccionante, lo cual conlleva a problemas para la separación de los reactivos y el producto, y por la naturaleza corrosiva del ácido sulfúrico (Troupe & Dimilla, 1957). Posteriormente, otros experimentos se llevaron a cabo con catalizadores heterogéneos, tales como heteropolíácidos, yodo, MCM-41, Smopex-101, zeolitas y arcillas tratadas en medio ácido, los cuales adquirieron importancia en la industria por evitar problemas como la corrosión, su separación posterior del medio reactivo y por ser más amigables con el medio ambiente (Pereira, Pinho, Silva, & Rodrigues, 2008).

Diversos autores (Delgado et al., 2010) recomiendan el uso de ácido láctico diluido (inferior a 20% w/w) con el fin de evitar reacciones secundarias por oligómeros formados naturalmente en soluciones de alta concentración de ácido láctico, como lo describen Vu D, et al, (Vu D. , et al, 2005). En el 2006, Asthana et al. estudiaron el efecto que tiene la concentración del ácido láctico sobre la producción de LE y oligómeros de este (Asthana et al., 2006). Sus experimentos, llevados a cabo con reacciones a 80°C, mostraron que una concentración de 20% w/w de ácido láctico no tenía incidencia en la formación de oligómeros en la reacción. Además, los autores evaluaron el efecto que tenía la relación de la composición molar entre el etanol y el ácido láctico como reactivos, con lo cual evidenciaron que aunque la velocidad de reacción aumentaba con la concentración de etanol, el cambio era insignificante con relaciones molares por encima de 3:1.

El potencial que presenta el LE como solvente verde y reactivo de síntesis ha llevado a que se investiguen diferentes alternativas de síntesis de éste, buscando reducir costos, optimizar los procesos y la implementación del compuesto como una alternativa válida para la

industria. En 2010, se sintetizó LE a partir de una solución acuosa de lactato de amonio, como alternativa a las reacciones clásicas de ácido láctico y etanol, buscando reducir los costos del ácido láctico, el reactivo de mayor costo en la reacción. Se desarrolló un proceso híbrido en donde se expuso el lactato de amonio a altas temperaturas con tributilfosfato, con lo cual se descompuso en ácido láctico y amoníaco; a continuación, se añadió etanol a la mezcla a una temperatura inferior a 110°C en un reactor continuamente agitado. Con un tiempo de exposición de 10 horas, se logró una conversión de hasta el 78% del lactato de amonio, con una selectividad del 95% para la formación de LE (Kasinathan et al., 2010).

En 2013, se hicieron experimentos para determinar la viabilidad técnica de obtención de LE a partir de un proceso híbrido de fermentación-actividad enzimática a partir de desechos de alimentos lácteos, que siendo desechados implicarían una demanda biológica de oxígeno (DBO) de hasta 50 g/L, y una demanda química de oxígeno de hasta 80 g/L. Se utilizó suero de queso en cultivos de *Kluyveromyces marxianus* y *Lactobacillus bulgaricus* para producir etanol y ácido láctico, los cuáles se transfirieron a una fase orgánica por extracción líquido-líquido y por medio de una esterificación catalizada por lipasas se formó LE. El proceso logró una conversión máxima del 33% de los reactivos, convirtiéndolo en una alternativa válida para la producción de este compuesto, dada la mínima demanda energética que requiere y la mitigación del impacto ambiental por el aprovechamiento de desechos (Koutinas, Menelaou, & Nicolaou, 2014).

En 2014, se evaluó la conversión de dihidroxiacetona, un reactivo de bajo costo derivado del glicerol, en una solución de etanol para formar LE, utilizando diversos óxidos anfóteros, como catalizadores a temperaturas entre los 100-160°C. La reacción se dio en un reactor de lecho fijo con un tiempo de exposición de los reactivos y los catalizadores entre 0.25-0.5 horas. Los experimentos permitieron observar una selectividad entre el 80-90% y una conversión superior al 98% de la dihidroxiacetona con el anfótero ZrO_2-TiO_2 , y del 89% con el anfótero $ZrO_2-Al_2O_3$, mientras las reacciones con el uso de otros anfóteros formaron acetales y hemiacetales de piruvatos (Mylin et al., 2014).

Otro tipo de proceso de síntesis estudiado fue el uso de destilación reactiva, en la cual, la reacción se integra con el proceso de separación dentro de una torre de destilación (Tanaka K et al., 2002) (Gao et al., 2007). Para este método, se logró una conversión superior al 95% de ácido láctico concentrado (88% w/w) a LE con un exceso de etanol del 40%, y se identificó que el etanol en exceso aumentaba a medida que se utilizaba ácido láctico de menor concentración (Asthana et al., 2005).

De acuerdo a la revisión bibliográfica, en los últimos años ha habido un número considerable de estudios en busca de mejorar los procesos productivos de diferentes solventes verdes, en

este caso, el LE. Los datos obtenidos en estos trabajos servirán como punto de partida para determinar condiciones específicas del proceso, validar el paquete termodinámico, diseñar conceptualmente la planta de producción, simular y optimizar el proceso de producción en continuo y evaluar su viabilidad técnica y financiera en Colombia.

5. METODOLOGÍA

Para el desarrollo del proyecto se llevó a cabo una serie de actividades con el fin de cumplir con todos los objetivos planteados al inicio de este.

5.1 Elaboración del Diseño Conceptual

Se realizó un *Project Design Specification* “PDS” estableciendo los parámetros de diseño preliminar de mayor importancia y se determinó la pre-factibilidad económica del proyecto. En este se incluyó una descripción del LE y sus materias primas, diagramas de bloques y de flujo del proceso de la producción con base en las pautas propuestas por la norma ISO 10628, teniendo en cuenta los principales servicios industriales involucrados en el proceso. Se determinó también la ubicación geográfica de la planta y se evaluaron las características socio-económicas del emplazamiento de la planta. Se tomaron reportes de la literatura y de importaciones de los solventes tradicionales derivados de la industria petroquímica, con potencial de ser reemplazados por LE, con el fin de establecer y cuantificar el mercado meta a partir de la segmentación del mercado determinado.

Se calculó el margen de contribución del proceso teniendo en cuenta los costos de las materias primas, los servicios industriales, mano de obra, el precio de venta del producto y demás costos asociados a la producción (Speight, 2002). Adicionalmente se consideraron las normativas ambientales aplicables, y sus impactos sobre el proceso.

También se realizó el diseño conceptual de la planta en el que se determinaron los parámetros de diseños de los equipos de reacción y de separación a usar en el proceso, adicionalmente se estableció la capacidad de producción y las horas de operación.

5.2 Simulación de la planta de producción

A partir de las condiciones de operación determinadas en el PDS y el diseño conceptual en el paso anterior, se procedió con la simulación de la planta de producción en Aspen HYSYS. La fenomenología del proceso y las condiciones de reacción son analizadas con base en los reportes de datos experimentales en la literatura, y se compararán las condiciones de reacción obtenidas en el presente trabajo. El paquete termodinámico utilizado por el software de simulación es validado contra datos experimentales reportados en la literatura.

5.3 Optimización de la planta de producción

Teniendo en cuenta los resultados de la simulación del caso base y sus costos, se optimizaron las condiciones de operación del reactor para evitar la formación de oligómeros y mantener una conversión aceptable de un solo paso. Además se optimizó la planta para disminuir el consumo de energía lográndose eliminar algunos equipos y se optimizaron las condiciones de mezcla de recirculación.

6. ESPECIFICACIONES DE DISEÑO (PDS)

En esta sección se expondrán las especificaciones del proyecto, sus necesidades y limitaciones del diseño de la planta de producción de lactato de etilo por esterificación de ácido láctico con etanol. Entre ellos incluye la ubicación de la planta, la capacidad de producción, la disponibilidad de materias primas, la tecnología a usar, las consideraciones de seguridad y medio ambiente a tener en cuenta y finalmente el análisis económico de la planta.

6.1 Materias Primas

6.1.1 Ácido Láctico (AL)

El mercado del AL está en crecimiento y a la espera de una demanda en aumento. Aunque el mercado de AL en alimentos y bebidas se está expandiendo, se espera que otras aplicaciones industriales crezcan rápidamente, por ejemplo que la demanda de polímeros y solventes ambientalmente amigables a partir de AL se incremente sustancialmente en los próximos años (Jarvis , 2001).

La producción mundial de AL es de 100.000 toneladas por año, con un crecimiento en la demanda del 8.6% anual, debido al potencial que tiene este monómero de producir ácido poliláctico, un polímero biodegradable con aplicaciones industriales y médicas. Para la producción biotecnológica de AL se han utilizado diferentes sustratos puros, tales como glucosa, lactosa, almidón y celulosa, sin embargo estos sustratos son económicamente desfavorables, no sólo porque los sustratos puros son costosos y requieren la adición de fuentes nitrogenadas complejas para producir AL en un tiempo razonable, sino también porque requieren de un pretratamiento de los polisacáridos naturales para su posible fermentación (Serna Cock & Rodríguez de Stouvenel, 2007).

El AL se comercializa en soluciones acuosas en diferentes concentraciones en el mercado. Una concentración de 85% w/w fue la más utilizada por los autores citados en el presente trabajo y será utilizada para los cálculos de esta investigación.

En Colombia actualmente no existe ninguna compañía encargada de la producción de AL; sin embargo, es comercializado por varias empresas nacionalmente. Para este proyecto se determinó que la compra del AL se hará a la compañía distribuidora UNIRED Químicos S.A.S, distribuidores de Galactic en Brasil y productores de AL. (Unired Químicos S.A.S, 2015).

6.1.2 Etanol (EtOH)

La producción de EtOH en Colombia ha sido impulsada por los grandes ingenios azucareros localizados en el suroccidente del país. Estas compañías usan parte de su producción de caña de azúcar para producir el alcohol que luego es vendido a las empresas mayoristas de combustibles. Por lo tanto, la distribución de EtOH en Colombia se da en sentido sur-norte (ProExport Colombia, 2012).

En Colombia, la producción anual de EtOH ha ido en aumento en los últimos años. Para el año 2020, se prevé una producción de hasta 1230 millones de litros (Portafolio.co, 2011), triplicando los pronósticos para el año 2015.

En la Tabla 2 se muestra la producción mundial de EtOH de los mayores productores a nivel mundial hasta el año 2011, en el cual Colombia se muestra como un productor representativo en el mercado mundial.

Tabla 2: Producción mundial de etanol en los mayores productores a nivel mundial en millones de litros.

	2011	2010	2009	2008
Estados Unidos	52617	50085	41405	34958
Brasil	21097	26201	24900	24500
Unión Europea	4540	4455	3935	2777
China	2100	2050	2050	1900
Canadá	1750	1350	1100	900
Colombia	337	291	327	241
Australia	330	250	215	100

Las condiciones climáticas y topográficas del Valle del Cauca hacen de la caña un insumo ideal para producir EtOH. Sin embargo, en los últimos años se ha empezado a explorar la posibilidad de usar otros cultivos como la yuca y la remolacha (ProExport Colombia, 2012).

Ubicada en el municipio de Candelaria, Valle, a 30 kilómetros de Santiago de Cali, se encuentra la empresa Ingenio Mayagüez, la cual cuenta con una capacidad de 250 mil litros de alcohol diarios que garantizan la eficiencia y confiabilidad de sus operaciones (Ingenio Mayagüez, 2013) lo cual lo hace un excelente candidato como proveedor de nuestra planta.

6.1.3 Amberlyst 15®

Amberlyst 15® es una resina de intercambio iónico fuertemente ácida en forma de gránulo esferoide, desarrollada particularmente para catálisis ácida heterogénea en una amplia

variedad de reacciones orgánicas. También es útil en sistemas de intercambio iónico no-acuosos para la remoción de impurezas catiónicas (Rohm & Haas, 2005).

Las Tablas 3 y 4 hacen referencia a las características y condiciones de operación a las cuales debe trabajar la resina Amberlyst 15®, estas se tuvieron en cuenta para el diseño del reactor.

Tabla 3: Propiedades fisicoquímicas del catalizador Amberlyst-15.

Característica	Descripción
Forma física	Cuentas opacas
Forma iónica de transporte	Hidrógeno
Concentración de sitios activos	≥ 1.7 eq/L
Contenido de agua	$\leq 1.6\%$ (en forma de H ⁺)
Peso de transporte	610 g/L (38 lb/ft ³)
Contenidos de finos	< 0.300 mm : 0.5 % máx.
	< 0.425 mm : 2 % máx.
Nitrógeno BET	
<i>Área superficial</i>	53 m ² /g
<i>Diámetro de poro promedio</i>	300 Å
<i>Volumen total de poro</i>	0.40 cc/g
Expansión	Seco a fenol : 38 %

Tabla 4: Condiciones de operación de los procesos con el catalizador Amberlyst 15.

Temperatura máxima de operación	120 °C (250 °F) en medios no acuosos
Profundidad máxima del lecho	600 mm (24 in)
Razón de flujo de operación	1 a 5 BV */h (LHSV)
Límite de caída de presión	1 bar (15 psig) a lo largo del lecho

* 1 BV = 1 m³ de solución por m³ de resina

La estructura de poros macrorreticulares del Amberlyst 15® permite acceso inmediato a reactivos líquidos o gaseosos a los sitios de iones localizados en todo el gránulo esferoide, así asegurando un desempeño exitoso incluso en medios orgánicos que no expanden el material. Se aplica principalmente en alquilaciones, esterificaciones, eterificaciones e hidrólisis por condensación (Rohm & Haas, 2005).

En la Tabla 5 se muestran ejemplos de reacciones en las cuales es aplicado el catalizador Amberlyst 15® en diversos procesos de la síntesis orgánica (Pal, Sarkar, & Khasnabis, 2012)

Tabla 5: Aplicación de Amberlyst-15 en reacciones orgánicas.

Reacción	Ejemplo
Alquilación de Friedel-Craft	 $\text{25} \xrightarrow[\text{reflux, 1 h, 76\%}]{\text{Amberlyst-15, DCE}} \text{26}$
Esterificación	 $\text{1} + \text{CH}_3\text{OH} \xrightarrow[\text{90\%}]{\text{Amberlyst-15, rt, 9 h}} \text{2}$
Formación de Biodiesel	 $\text{3} + \text{OH} \xrightarrow[\text{90\%}]{\text{Amberlyst-15, toluene, 110 }^\circ\text{C, 3 h}} \text{4}$
Halogenación	 $\text{33} + \text{N-X} \xrightarrow[\text{85-95\%}]{\text{Amberlyst-15, EtOAc, rt, 10-45 min}} \text{34}$ <p style="text-align: center;">X = Br, Cl, I</p>

Es importante recalcar que el catalizador debe ser regenerado para continuar con una eficiencia catalítica óptima. Una ventaja adicional del Amberlyst 15[®] es que puede ser utilizado múltiples veces en un proceso, y es fácilmente regenerable (Pal, Sarkar, & Khasnobis, 2012). No se encontraron reportes en la literatura que reportaran específicamente la frecuencia de regeneración del Amberlyst 15 en el proceso de síntesis del lactato de etilo. Se tomó como frecuencia de regeneración un lavado ácido semanal con ácido sulfúrico con base en los experimentos reportados “Proceso continuo para la producción de alcoholes secundarios y ésteres de ácidos carboxílicos” (Knopf, et al., 1990). El catalizador deberá ser reemplazado con una periodicidad entre 3 y 5 años, según reportado por Dow Chemical Barranquilla.

La regeneración de este catalizador consiste en un lavado del material con un flujo de ácido clorhídrico (4-10% w/w) o ácido sulfúrico (1-5% w/w) por 30 minutos con un flujo de 4 BV/h (donde BV = m³ de solución por m³ de catalizador) (Rohm & Haas, 2006).

6.2 Ubicación geográfica

Teniendo en cuenta los altos costos que representa el transporte terrestre en Colombia, se considera necesario que la planta de producción se encuentre cercana a un puerto, debido a que el AL, y el Amberlyst 15® deben ser importados, y a los ingenios azucareros productores de etanol. Por estas razones se selecciona el municipio de Buenaventura en el Valle del Cauca en Colombia para ubicar la planta.

6.2.1 Perspectiva general del municipio de Buenaventura

Buenaventura oficialmente Distrito Especial Industrial Portuario Biodiverso y Ecoturístico es una ciudad de Colombia que se encuentra en el Valle del Cauca. Comprende una extensión de aproximadamente 6788 km², siendo el municipio más grande del departamento, con aproximadamente 328,794 habitantes (Pérez, 2007).

Es un área rica en biodiversidad y recursos hídricos que se divide en una zona insular y en una zona continental: en la primera se concentran la mayoría de actividades económicas del municipio, mientras que la segunda es mayoritariamente residencial. Cuenta con las bahías de Málaga y de Buenaventura donde está localizada la ciudad. Dado que la mayoría de su área se encuentra a 7 msnm, su clima promedio es cálido (alrededor de 28°C). Sus niveles de humedad y precipitaciones son altos, no solo en comparación con el resto de Colombia, sino incluso con el resto de la costa pacífica colombiana (Pérez, 2007).

Sus actividades productivas comprenden la agricultura, los servicios, el comercio, el turismo y la pesca. Sin embargo, el puerto se destaca como el elemento que más ha influido en el municipio de forma positiva a lo largo de su historia, principalmente porque ha representado una fuente de empleo significativa. Este cuenta con doce muelles y mueve alrededor de la mitad de la carga total del país, principalmente con exportaciones (Pérez, 2007). En este puerto confluyen el 100% de las exportaciones de azúcar, 80% de las de café y el 100% de las de melaza (Ministerio de Trabajo, 2011).

6.2.2 Ubicación geográfica de la ciudad

El puerto de Buenaventura está localizado en la Costa Pacífica al sur-occidente de la República de Colombia, al norte de la Isla de Cascajal, en Latitud 03° 53' 35" Norte y Longitud 77° 04' 45" Oeste (Centro de Investigaciones Oceanográficas y Hidrográficas, 2012).

6.2.3 Límites del municipio

Buenaventura es un municipio ubicado en el departamento del Valle del Cauca. Al igual que el resto de la costa pacífica colombiana, se encuentra separado del interior del país por la cordillera occidental. Limita por el norte con el Chocó, por el oriente con Calima, Dagua, Cali y Jamundí, por el sur con el Cauca y por el occidente con el océano pacífico (Pérez, 2007).

6.2.4 Vías de comunicación

Buenaventura cuenta con aeropuerto para vuelos domésticos que permite conectar con las ciudades más importantes del país.

Para llegar a Buenaventura por tierra, se pueden tomar dos carreteras principalmente. Una de ellas es la Simón Bolívar que la conecta con la ciudad de Cali, a dos horas aproximadamente, y la otra es la llamada “Alejandro Cabal Pombo”, que permite empalmar con Buga a la izquierda, o con Cali en el trayecto hacia la derecha (Colombia Libre, 2012).

6.2.5 Actividad Económica

Si bien la actividad productiva que mayores recursos económicos le generan a Buenaventura es la portuaria, no es el único sustento para la mayoría de sus habitantes. La economía municipal genera recursos a través de las actividades agropecuarias (2.14%), servicios (8.4%), comercio (52.3%), industria (5.95%) y turismo (16.93%) (Alcaldía de Buenaventura, 2015).

6.2.6 Demografía

Según las proyecciones del censo hecho por el DANE 2005 su población estimada a 2009 fue de 355,736 habitantes, de los cuales 90.1% (320.541h) viven en la zona urbana y el 9.9% (35,195 habitantes) en la zona rural (Alcaldía de Buenaventura, 2015).

El 82.5% de su población está conformado por población afrodescendientes, 5% por población indígena y 12.5% por población mestiza (Ministerio de Trabajo, 2011).

6.3 Mercado potencial y capacidad de producción

Las propiedades fisicoquímicas del LE permiten que sea una propuesta ambientalmente amigable en diversas aplicaciones industriales como solvente verde y alternativa frente a diversos solventes tradicionales derivados de la petroquímica. Con el fin de determinar un

mercado potencial para el uso de este solvente verde, se toman datos sobre la capacidad de producción y la demanda de solventes representativos que pueden ser parcialmente sustituidos por el LE en el país.

6.3.1 Demanda en Colombia

En Colombia, la demanda de solventes como el tolueno, benceno y xileno, sobrepasa la capacidad de producción instalada en el país. En el año 2002, se producían 4300 toneladas de benceno, 5700 de tolueno y 7500 de xilenos anualmente, y se debía importar alrededor de 4000 toneladas de benceno, 3000 de tolueno y 7200 de xilenos en el mismo periodo de tiempo (Rubiano, Marciales, & Duarte, 2002). Adicionalmente, la fuerte presión por la reglamentación ambiental y diversos estudios sobre los efectos nocivos en la salud por la exposición ocupacional a los solventes derivados de la industria petroquímica (Markowitz, et al., 1993), inciden en que la demanda por solventes verdes tienda a aumentar en los próximos años (Freedonia Group, 2014). En Colombia, un ejemplo de la reglamentación ambiental puede evidenciarse en el Artículo 33 del Decreto 948 de 1995, en el cual se prohíben las emisiones peligrosas para la salud humana, incluyendo compuestos orgánicos volátiles. Adicionalmente, el Artículo 49 del Decreto 2041 de 2014 consagra la obligatoriedad de licencias ambientales para el desarrollo de cualquier actividad industrial.

6.3.2 Pronósticos

De acuerdo con un estudio realizado por (Transparency Market Research, 2014), se pronostica un crecimiento del 8.3% anual en el mercado de productos de química verde y energía renovable entre el 2013 y 2019.

La demanda de solventes verdes en el mundo fue de aproximadamente 2.5 millones de toneladas en el año 2013, y se espera que llegue a las 3.6 millones de toneladas para 2020, de los cuales, un tercio de esta demanda se concentrará en los Estados Unidos. Adicional a esto, aproximadamente el 10% de esta cifra corresponde a ésteres (356 mil toneladas) (Grand View Research, 2014). Se tiene previsto que para el año 2018 la demanda de solventes en Estados Unidos sea de unas 5 millones de toneladas (Freedonia Group, 2014).

Ecuación 6-1

$$Demanda\ de\ \acute{e}steres = \frac{356\ mil}{5\ millones} ton \approx 0.07$$

Según estas cifras, la demanda de ésteres será equivalente al 7% de la demanda total de solventes en el mercado.

6.3.3 Mercado de Exportación

Se tiene contemplada la posibilidad de que el LE sea un producto exportable a países vecinos (Venezuela, Ecuador y Panamá). Para calcular el mercado meta de estos países, se tomó el volumen de importaciones en el 2014 de productos químicos orgánicos de los 4 países desde China y Estados Unidos (Naciones Unidas, 2014).

En la Tabla 6 se muestra el volumen de importaciones en toneladas anuales de productos químicos orgánicos hacia Colombia, Venezuela, Ecuador y Panamá. Esta información se obtuvo con el fin de determinar la representatividad porcentual del mercado meta en cada uno de los países hacia los cuales se exportaría el LE, y así calcular la capacidad de producción para suplir la demanda nacional y de exportación. Con base en los resultados, se determina que el 55.2% del LE producido será comercializado en el país, y el 44.8% restante será exportado a los países vecinos.

Tabla 6: Volumen de importaciones de productos químicos orgánicos y representatividad en el mercado.

	Colombia	Venezuela	Ecuador	Panamá	Total
Toneladas importadas	3,000,000	1,900,000	494,000	38,000	5,432,000
Representatividad	55.2%	35.0%	9.1%	0.7%	100%

6.3.4 Capacidad de producción

Con base en estos resultados, se diseñará la planta de producción de lactato de etilo para atender el 7% de la demanda de benceno, tolueno y xilenos de aquel año, lo cual corresponde a la demanda total de solventes en el mercado.

Ecuación 6-1

$$Demanda\ al\ 2002 = 24655 \frac{ton}{año}$$

Se supuso un crecimiento de la demanda del 4.5% anual entre el año 2002 y el 2014 para el cálculo de la demanda de los solventes reportados en la actualidad.

Ecuación 6-2

$$Demanda\ Colombia\ al\ 2014 = Demanda\ al\ 2002 * (1 + 4.5\%)^{12}$$

$$Demanda\ Colombia\ 2014 = 41812 \frac{ton}{año}$$

Adicionalmente, basados en los reportes de las Naciones Unidas, se supuso que el 55% de la demanda de estos solventes correspondería a demanda nacional (Naciones Unidas, 2014). Otro 45% deberá ser considerado como producto en potencial de ser exportado, tal y como se evidencia en la Tabla 6.

Ecuación 6-3

$$Demanda\ Total\ 2014 = \left(\frac{Demanda\ Colombia\ 2014 * 45\%}{55\%} \right) + Demanda\ Colombia\ 2014$$

$$Demanda\ Total\ 2014 = 76020 \frac{ton}{año}$$

El crecimiento esperado de la demanda del 8.3% anual de los solventes hasta el año 2020, implica que la capacidad de producción deberá ser ajustada a las proyecciones para ese año, para poder suplir la demanda esperada.

Ecuación 6-4

$$Demanda\ al\ 2020 = Demanda\ Total\ 2014 * (1 + 8.3\%)^6 \quad (8)$$

$$Demanda\ al\ 2020 = 122659 \frac{ton}{año}$$

El 7% de la demanda de solventes en el 2020 será considerado como la capacidad esperada de la planta de producción de lactato de etilo.

Ecuación 6-5

$$Demanda\ Lactato\ de\ Etilo\ al\ 2020 = Demanda\ al\ 2020 * 7\%$$

$$Demanda\ Lactato\ de\ Etilo\ al\ 2020 \approx 9000 \frac{ton}{año}$$

6.4 Seguridad y medio ambiente

Las condiciones de seguridad y medio ambiente que se deben tener en cuenta para el diseño de la planta de producción de LE no son muy extensas puesto que las materias primas y el producto no representan un riesgo extremo. Sin embargo, para el buen uso de los compuestos es necesario considerar el decreto 1609 de 2002 reglamente el manejo y transporte terrestre de mercancías peligrosas y la Norma Técnica Colombiana NTC 47, la cual establece la clasificación, los requisitos y los métodos de ensayo que debe cumplir el EtOH para su correcto uso industrial, el cual es empleado con fines diferentes en la elaboración de productos utilizados por ingestión. Adicionalmente, se deben tener en cuenta todas las recomendaciones especificadas en las fichas de seguridad de cada uno de los componentes

en el proceso productivo y el análisis toxicológico de las corrientes de subproductos de la planta.

7. DISEÑO CONCEPTUAL Y SIMULACIÓN

En esta sección se expondrán las consideraciones que se tuvieron para llevar a cabo el diseño conceptual de la planta de producción de LE. Se encuentran las consideraciones para la reacción química, separación de componentes, equipos de intercambio de calor y condiciones de operación. Las condiciones de la reacción química fueron validadas con el software Polymath 6.1. Adicionalmente, se presenta la implementación de la simulación en el software Aspen HYSYS 8.6 que permite visualizar la interacción de los diferentes equipos y el comportamiento de las variables de proceso presentes en el modelo de producción de LE.

7.1 Reacción química

En esta sección se muestran las consideraciones y el análisis de las condiciones de reacción para la definición del proceso productivo de LE.

7.1.1 Propiedades fisicoquímicas de reactivos y productos

Para este trabajo, se utilizaron las propiedades fisicoquímicas del AL, EtOH, LE y agua reportados por (Pereira, Silva, & Rodrigues, 2011).

La Tabla 7 muestra las propiedades fisicoquímicas más relevantes de los componentes.

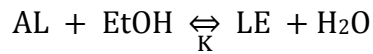
Tabla 7: Propiedades fisicoquímicas de los reactivos y productos de la reacción (Pereira, Silva, & Rodrigues, 2011).

Propiedad	Ácido Láctico	Etanol	Lactato de Etilo	Agua
Peso Molecular [g/mol]	90.079	46.069	118.133	18.015
Densidad [kg/L]	1.209	0.789	1.031	1.027
Temperatura fusión [°C]	16.8	-114	-24.9	0
Temperatura ebullición [°C]	122	78.3	153	100
Temperatura crítica [°C]	342.85	243	314.85	373.98
Presión crítica [bar]	59.65	63.84	38.6	221.2
Volumen crítico [cm ³ /mol]	216.9	166.9	354	57.1
Factor Acéntrico	1.035	0.637	0.793	0.344

7.1.2 Modelo Cinético de la Reacción

En las reacciones de esterificación un alcohol reacciona con un ácido carboxílico para formar un éster. En el caso de la formación de LE, la reacción presenta equilibrio químico con la

hidrólisis de LE para formar AL y EtOH. A continuación, se muestra la reacción para sintetizar LE.



La cinética de la reacción puede describirse en términos de la concentración de los reactivos, teniendo presente la reversibilidad de la reacción. El modelo cinético que describe la reacción de síntesis de LE es descrito por (Benedict, Parulekar, & Tsai, 2003):

Ecuación 7-1

$$-r_A = k_A * \left(C_A * C_B - \frac{C_B * C_C}{K_{eq}} \right)$$

Sin embargo, el comportamiento de la mezcla cuaternaria de EtOH, AL, agua y LE se aleja considerablemente de un comportamiento ideal. Debido a esto, expresar la reacción en términos de concentración conlleva a grandes desviaciones respecto a los resultados experimentales. Por ello, autores como (Delgado, Sanz, & Beltran, 2006), (Mitkowski, 2011) expresan la reacción en términos de la actividad.

Ecuación 7-2

$$-r_A = K_A * \left(a_A * a_B - \frac{a_C * a_D}{K_{eq}} \right)$$

Las reacciones de esterificación con catálisis heterogénea han sido descritas por diferentes modelos de reacción. En sus estudios, Zhang, et al. y Delgado, et al. reportan que el modelo de Langmuir-Hinshelwood es el más apropiado para predecir el comportamiento de la reacción entre el AL y el EtOH, incluyendo en este modelo la cinética de la adsorción y desorción de los reactivos y productos del catalizador. Este modelo supone que las reacciones que se dan sobre la superficie de reacción del catalizador son las que controlan la reacción. Diversos autores han corroborado el uso del modelo (Zhang, Ma, & Yang, 2004) (Delgado, Sanz, & Beltrán, 2007) (Pereira et al., 2008).

Para la reacción de síntesis de LE, Pereira, et al. reportan el siguiente modelo cinético para el cálculo de la velocidad de la reacción.

Ecuación 7-3

$$-r_A = K_A * \frac{\left(a_A * a_B - \frac{a_C * a_D}{K_{eq}} \right)}{1 + K_{Et} * a_A + K_W * a_D}$$

7.1.3 Velocidad de la Reacción

La constante de la velocidad de la reacción es la rata específica de la reacción química y cuantifica la velocidad en que ésta se da. Esta constante se expresa por medio de la ecuación de Arrhenius, permitiendo predecir el comportamiento de la cinética respecto a la temperatura del medio.

Ecuación 7-4

$$K_A = k_0 * e^{\frac{K_a}{R*T}}$$

Los valores de la energía de activación de la reacción (E_a) y el coeficiente pre-exponencial utilizando el catalizador Amberlyst 15® (k_0) son reportados en en el trabajo de (Pereira et al., 2008).

Ecuación 7-5

$$k_0 = 2.7 * 10^7 \frac{mol}{g * min}$$

Ecuación 7-6

$$E_a = -44980 \frac{J}{mol}$$

7.1.4 Actividad de los componentes

Diversos trabajos reportan el uso de modelos cinéticos utilizando la actividad de los componentes a favor de la concentración de éstos, debido al comportamiento real de la mezcla. En sus investigaciones, Pereira, et al., reportan los coeficientes de actividad de cada uno de los componentes de la mezcla cuaternaria en el sistema reactivo, para temperaturas entre 50 y 90 °C (Pereira et al., 2008).

Tabla 8: Coeficientes de actividad de la mezcla cuaternaria (Pereira, et al., 2008).

Temperatura (°C)	Etanol	Ácido Láctico	Lactato Etilo	Agua
50	1.0563	1.2391	1.3557	1.6928
50	1.0563	1.2632	1.3941	1.6629
50	1.0263	1.3238	1.7011	1.5288
60	1.0652	1.2397	1.3386	1.6847
60	1.066	1.2643	1.3749	1.6547
60	1.0398	1.3285	1.6644	1.52
70	1.0737	1.2396	1.3222	1.6771
70	1.0755	1.2649	1.3564	1.6467
70	1.0531	1.3325	1.63	1.5117
70.26	1.0607	1.1543	1.2238	1.7832
70.26	1.0607	1.1543	1.2238	1.7832
80.25	1.0749	1.335	1.5295	1.5267
89.72	1.0707	1.2511	1.2125	1.7715
89.72	1.0707	1.2511	1.2125	1.7715

Para obtener la correlación aproximada entre la temperatura y los coeficientes de actividad, se efectuó una regresión lineal con los datos reportados. El R^2 promedio de las regresiones lineales efectuadas fue de 0.56.

Ecuación 7-7

$$\gamma_{Et} = 0.0007 * T(K) + 0.8335$$

$$\gamma_{AL} = -0.000005 * T(K) + 1.2534$$

$$\gamma_{LE} = -0.0027 * T(K) + 2.4134$$

$$\gamma_W = 0.0014 * T(K) + 1.2323$$

La actividad de cada componente se obtuvo como el producto entre su concentración en la mezcla y su coeficiente de actividad.

Ecuación 7-8

$$a_i = \gamma_i * C_i$$

7.1.5 Cinética de la catálisis heterogénea

En su trabajo, (Pereira et al., 2008) reportan el uso de un modelo cinético para calcular la velocidad de reacción. En éste, utilizan los parámetros de adsorción del EtOH y del agua del modelo termodinámico de Langmuir-Hinshelwood (K_{Et} y K_w), cuyos valores reportan en su

misma investigación. Los parámetros del AL y LE de este modelo no son tomados en cuenta debido a que su efecto sobre la reacción no es significativo (Delgado, Sanz, & Beltran, 2006).

Ecuación 7-9

$$K_{Et} = 1.22 * e^{\frac{359.63}{T(K)}}$$

Ecuación 7-10

$$K_W = 15.19 * e^{\frac{12.01}{T(K)}}$$

7.1.6 Equilibrio de reacción

La constante de equilibrio de la reacción se obtuvo a partir de los datos experimentales reportados por (Pereira, Silva, & Rodrigues, 2011). En su trabajo se reporta que el modelo experimental obtenido se ajusta correctamente al modelo termodinámico UNIQUAC para la predicción de los coeficientes de actividad.

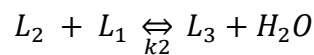
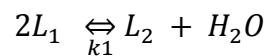
Ecuación 7-11

$$\ln K_{eq} = 2.9625 - \frac{515.13}{T(K)}$$

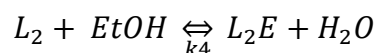
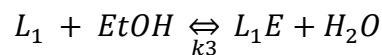
7.1.7 Oligómeros

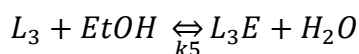
7.1.7.1 Formación de oligómeros

Debido a su naturaleza auto catalítica, el AL presenta una esterificación intermolecular en soluciones acuosas concentradas, formando oligómeros como el ácido di-láctico, tri-láctico, y otras cadenas poliméricas mayores (Asthana et al., 2006).



El fenómeno de auto esterificación aumenta con la concentración del AL, lo cual complica el uso de éste como reactivo. En la reacción de esterificación con EtOH sus oligómeros reaccionan para formar polímeros de LE.





El LE monomérico, que es el producto deseado de la reacción, puede ser separado de la mezcla de sus oligómeros en procesos posteriores de separación. Sin embargo, la selectividad de la reacción disminuye a raíz de éstos. Los oligómeros de LE, aunque pueden usarse como plastificantes, aún no tienen un mercado específico (Asthana et al., 2006).

La distribución de la concentración de oligómeros en las soluciones acuosas de AL es presentada en el trabajo de (Vu et al., 2005).

En la Tabla 9 se muestra la distribución de oligómeros en soluciones acuosas con diferentes concentraciones de AL.

Tabla 9: Distribución de oligómeros del AL en soluciones acuosas (Vu, y otros, 2005).

Agua	AL (Total)	AL1	AL2	AL3	AL4	AL5	AL6	AL7	AL8	AL9	AL10	AL11+
95	5	4.98	0.019	0	0	0	0	0	0	0	0	0
90	10	9.91	0.079	0.001	0	0	0	0	0	0	0	0
85	15	14.8	0.187	0.002	0	0	0	0	0	0	0	0
80	20	19.6	0.35	0.005	0	0	0	0	0	0	0	0
75.1	24.9	24.3	0.575	0.011	0	0	0	0	0	0	0	0
70.1	29.9	29	0.874	0.021	0	0	0	0	0	0	0	0
65.1	34.9	33.6	1.26	0.038	0.001	0	0	0	0	0	0	0
60.2	39.8	38	1.75	0.064	0.002	0	0	0	0	0	0	0
55.3	44.7	42.3	2.35	0.105	0.004	0	0	0	0	0	0	0
50.4	49.6	46.3	3.11	0.167	0.008	0	0	0	0	0	0	0
45.5	54.5	50.2	4.03	0.26	0.015	0.001	0	0	0	0	0	0
40.6	59.4	53.8	5.18	0.4	0.028	0.002	0	0	0	0	0	0
35.8	64.2	56.9	6.58	0.611	0.051	0.004	0	0	0	0	0	0
31.1	68.9	59.6	8.31	0.931	0.094	0.009	0.001	0	0	0	0	0
26.4	73.6	61.5	10.4	1.42	0.175	0.02	0.002	0	0	0	0	0
21.9	78.1	62.5	13	2.18	0.33	0.047	0.007	0.001	0	0	0	0
17.5	82.5	62.2	16.2	3.37	0.636	0.113	0.019	0.003	0.001	0	0	0
13.3	86.7	60.1	19.8	5.23	1.25	0.282	0.061	0.013	0.003	0.001	0	0
9.49	90.51	55.4	23.6	8.04	2.48	0.725	0.204	0.056	0.015	0.004	0.001	0
6.2	93.8	47.6	26.6	11.9	4.83	1.85	0.684	0.246	0.087	0.03	0.01	0.005
3.61	96.39	36.6	27	16	8.56	4.34	2.12	1.01	0.469	0.216	0.098	0.079
1.79	98.21	23.7	22.9	17.7	12.4	8.21	5.24	3.25	1.98	1.19	0.708	0.989
0.689	99.311	11.6	14.3	14.1	12.5	10.6	8.58	6.79	5.27	4.03	3.05	8.55
0.149	99.851	3.09	4.67	5.66	6.22	6.45	6.44	6.27	5.99	5.64	5.25	44.2
0.0219	99.9781	0.506	0.853	1.15	1.41	1.63	1.82	1.97	2.1	2.2	2.29	84.1

La Figura 2 muestra la relación entre la concentración másica del AL en solución acuosa, y el porcentaje de oligómeros en la solución.

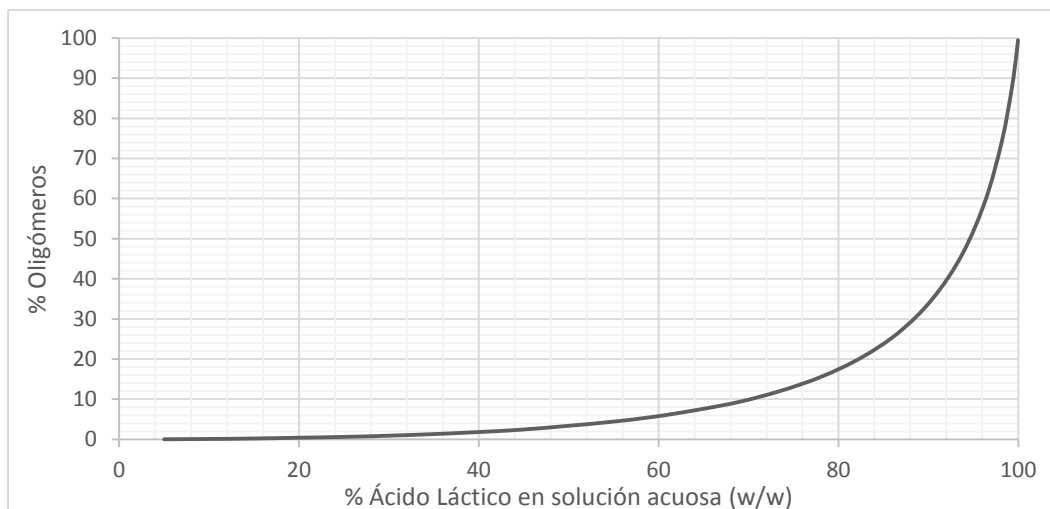


Figura 2: Formación de oligómeros en soluciones acuosas de diferente concentración de AL.

7.1.7.2 Simplificación del modelo cinético de oligómeros

El fenómeno de formación de oligómeros y polímeros de LE en la reacción de síntesis está presente debido a la naturaleza del AL.

La cinética de la esterificación de los oligómeros del AL ha sido estudiada por Asthana et al., Vu et al., y Tanaka et al., (Asthana et al., 2006) (Vu et al., 2005) (Tanaka et al., 2002). Sin embargo, los modelos matemáticos que desarrollan en sus trabajos presentan grandes desviaciones respecto a los resultados experimentales en soluciones concentradas de AL, prediciendo valores muy superiores de concentración de oligómeros de AL y polímeros de LE en el equilibrio de la reacción. Estos autores atribuyen estas grandes desviaciones a la falta de datos reportados en la literatura de coeficientes de actividad y datos termodinámicos de los oligómeros del AL y polímeros de sus ésteres, como también a su correlación con el uso de catalizadores heterogéneos. Es posible la predicción de los coeficientes de actividad de los oligómeros con métodos como UNIFAC u otros métodos por contribución de grupos funcionales. Sin embargo, esto es causal de incertidumbre por las altas concentraciones de los oligómeros. Asthana et al. simularon la reacción de esterificación tomando en cuenta la actividad de los oligómeros, determinados por UNIFAC (Asthana et al., 2006). Los resultados arrojados con este modelo se desviaban mucho más de los resultados experimentales que los resultados arrojados con un modelo bajo la suposición de una mezcla ideal (Asthana et al., 2006).

Existe un estado de transición en la reacción en el cual hay un aumento gradual de la concentración de LE monomérico, ya que hay diversas reacciones reversibles ocurriendo en las cuales el equilibrio se desplaza hacia la formación de AL monomérico y a continuación, la formación de LE monomérico. Es esta etapa de transición, la concentración de oligómeros del AL disminuye mientras aumenta la concentración de LE monomérico (Pereira C. , 2009).

Un exceso de 3:1 de EtOH en la esterificación de AL conlleva a que, utilizando AL concentrado (88% w/w), la concentración de oligómeros y polímeros de LE sea menor al 0.4% mol/mol (Pereira et al., 2008) en el equilibrio de la reacción. Esto se debe a que el exceso de EtOH conlleva a una mayor formación de polímeros de LE que posteriormente se hidrolizan en oligómeros de AL, después en monómeros que finalmente reaccionan en LE monomérico (Pereira et al., 2008). Cuando la reacción llega al equilibrio, la concentración final de oligómeros de AL y polímeros de LE es inferior al 0.4% mol/mol por lo tanto, la conversión en el equilibrio presenta resultados confiables, debido a la presencia despreciable de polímeros indeseados.

La Figura 3 muestra el comportamiento de la concentración de oligómeros y polímeros de LE en la reacción [tomado de (Pereira C. , 2009)].

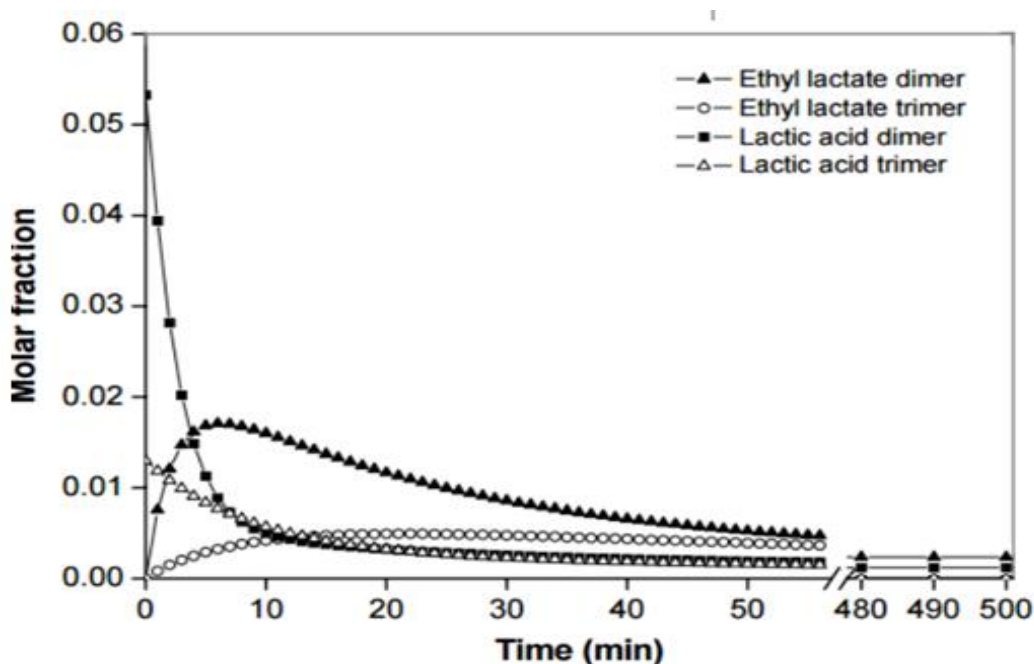


Figura 3: Distribución molar de oligómeros en la reacción de esterificación. EtOH/AL=3, T=90°C, Fracción másica del catalizador = 2.4% (Pereira C. , 2009).

La Tabla 10 muestra qué autores tuvieron presente la presencia de los oligómeros en sus modelos cinéticos para la síntesis de LE. Adicionalmente, se muestra la concentración de polímeros y oligómeros en el producto de la reacción tras alcanzar el equilibrio químico.

Tabla 10: Consideración de la presencia de oligómeros en la literatura.

Referencia	Catalizador	Solución AL (%)	Presencia Oligómeros	Oligómeros en equilibrio (%mol)
(Troupe & Dimilla, 1957)	Ácido Sulfúrico	85	No considerada	-
(Tanaka Y. , y otros, 2002)	Amberlyst 15	91	Considerada	2.4 (REtOH/AL = 1)
(Benedict, Parulekar, & Tsai, 2003)	Sin catalizador	88	No considerada	-
	Amberlyst XN1010	88	No considerada	-
(Engin, Haluk, & Gurkan, 2003)	Hétero poliácido Lewait-S100	92	No considerada	-
(Zhang, Ma, & Yang, 2004)	*002	20	No considerada	-
	NKC	20	No considerada	-
(Asthana, Kolah, Vu, Lira, & Miller, 2006)	Amberlyst 15	20-88	Considerada	0.4 (REtOH/AL = 3)
(Delgado, Sanz, & Beltran, 2006)	Amberlyst 15	20	No considerada	-
	Sin catalizador	20	No considerada	-
(Pereira, Pinho, Silva, & Rodrigues, 2008)	Amberlyst 15	88	No considerada	-
(Bamoharram, Heravi, Ardalan, & Ardalan, 2010)	Ácido de Preyssler	20	No considerada	-
(Vitery, Jaimes, & Monroy, 2013)	Amberlyst 15	88	Considerada	0.3 (REtOH/AL = 3)

Debido a la falta de un modelo matemático que describa el comportamiento de oligómeros de AL, a las simplificaciones que se evidencian en la literatura, y a que el equilibrio químico de la reacción de esterificación de AL con EtOH con AL concentrado (88% w/w) contiene menos de 0.4% mol de oligómeros y polímeros con un exceso de EtOH de al menos 3:1, para este trabajo se considera despreciable el efecto de los oligómeros.

7.1.8 Validaciones para el diseño del reactor

Con el fin de determinar la validez de las condiciones definidas para el modelo cinético de reacción química y el comportamiento del reactor, se utilizó el software Polymath 6.1. En

este, se incluyeron las ecuaciones del modelo cinético planteado, y la ecuación de diseño de un reactor batch con catálisis heterogénea, y se simularon diferentes condiciones de reacción para comparar los resultados del modelo simulado con los resultados experimentales reportados por diferentes autores.

7.1.8.1 Validación del modelo cinético de la reacción

Se modeló un reactor batch con las condiciones de reacción reportadas por la literatura, y se compararon los resultados reportados con los que arroja el modelo cinético planteado. Los resultados a comparar se reportan con una solución acuosa de 85% de AL. La ecuación de diseño para modelar un reactor batch con catálisis heterogénea se muestra a continuación (Fogler S. , 2006):

Ecuación 7-12

$$\frac{d(x)}{d(t)} = \frac{-r_a * W}{N_{a0}}$$

Donde:

X: Conversión del AL.

T: Tiempo de la reacción.

r_a: Velocidad de reacción.

W: Peso de catalizador.

N_{a0}: Moles iniciales de AL.

7.1.8.2 Validación del efecto del exceso de etanol

Se comparó el efecto que tiene la relación molar entre EtOH y AL ([EtOH]/AL) en la conversión de AL. Las figuras a continuación, que exponen los resultados arrojados por los experimentos de Pereira et al., (Pereira et al., 2008) y el modelo cinético planteado para este trabajo, muestran resultados similares y validan la consistencia del modelo utilizado para la cinética de la reacción, con una desviación máxima del 53.3% como se muestra en la Tabla 11.

Tabla 11: Desviación entre el efecto de la relación molar inicial de EtOH: AL en la conversión de AL a 80°C y utilizando 2.4% w/w de catalizador con el modelo cinético planteado y los datos reportados por (Pereira et al., 2008).

τ (min)	[EtOH]/AL=1.1	[EtOH]/AL=1.8	[EtOH]/AL=2.8
100	38.6%	52.0%	53.3%

250	9.6%	12.2%	17.2%
500	0.6%	3.1%	6.0%
750	0.8%	1.5%	3.3%
1000	0.8%	1.5%	2.1%
1500	0.8%	1.5%	2.1%
2000	0.8%	1.5%	2.1%

La Figura 4 muestra el comportamiento del exceso de EtOH respecto a la conversión del AL en la reacción para el modelo planteado y los datos experimentales.

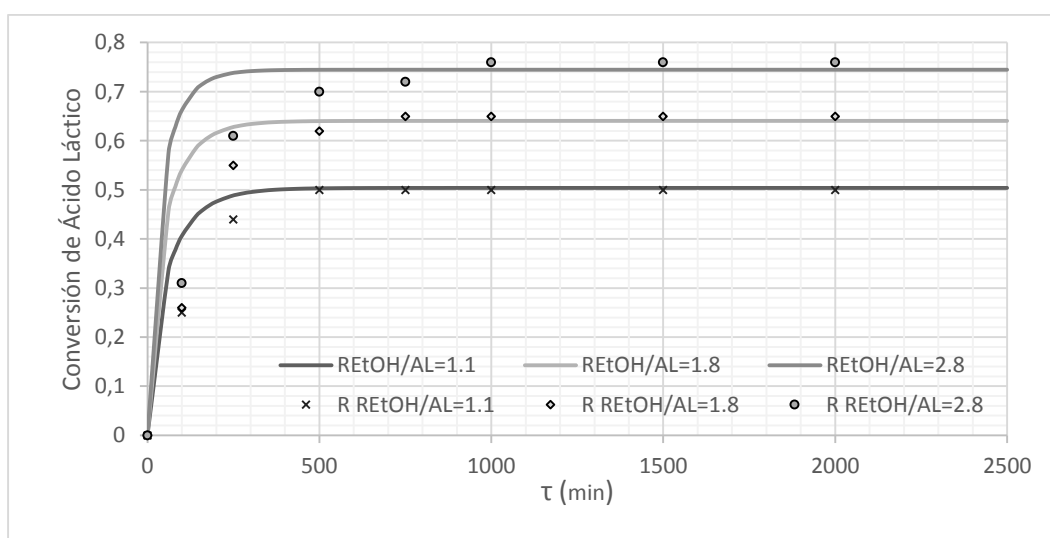


Figura 4: Desviación entre el efecto de la relación molar inicial de EtOH : AL en la conversión de AL a 80°C y utilizando 2.4% w/w de catalizador con el modelo cinético planteado (línea continua) y los datos reportados por (Pereira et al., 2008).

Una desviación del 53.3% entre ambos modelos es considerable. Sin embargo, esta se presenta en un momento inicial de la reacción en la cual aún no hay aún equilibrio químico. El comportamiento general de la reacción es semejante, como se evidencia en la Figura 4, y la desviación entre ambos modelos disminuye progresivamente a la par al avance de la reacción química. Es por esto que se determina que los resultados obtenidos muestran que el modelo cinético planteado posee un comportamiento válido al variar el exceso de EtOH en la reacción química.

7.1.8.3 Validación del efecto de la temperatura en la conversión del reactivo límite

Se comparó el efecto de la temperatura en la conversión de AL. Las temperaturas se compararon en un rango de 50°C a 90°C. Los resultados arrojados muestran que el modelo cinético planteado tiene un comportamiento acorde con el reportado por Pereira et al. (Pereira, et al., 2008).

Tabla 12: Desviación en el efecto de la temperatura en la conversión de AL con una relación molar de EtOH/AL de 1.8 y utilizando 2.4% w/w de catalizador con el modelo cinético planteado y los datos reportados por (Pereira et al., 2008).

τ (min)	50°C	60°C	70°C	80°C	90°C
100	12.7%	7.5%	23.4%	18.5%	20.5%
125	16.2%	4.7%	14.8%	18.2%	17.0%
250	16.6%	8.3%	13.7%	11.8%	7.6%
500	17.6%	9.6%	9.2%	6.6%	3.5%
750	13.0%	7.0%	5.3%	3.6%	0.5%
1000	9.2%	3.2%	3.8%	2.1%	1.1%
1250	-	-	2.2%	0.5%	2.6%
1500	-	-	-	1.0%	2.6%
2000	1.4%	1.2%	0.9%	1.0%	2.6%

La Figura 5 muestra el efecto de la temperatura de la reacción en la conversión del AL para el modelo planteado y los datos experimentales.

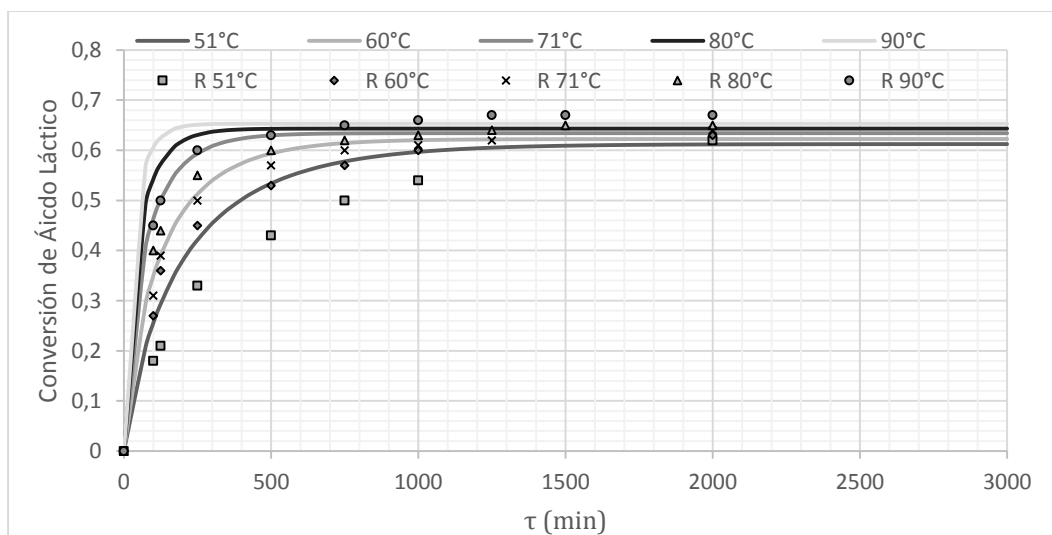


Figura 5: Comparación entre efecto de la temperatura en la conversión de AL con una relación molar de EtOH/AL de 1.8 y utilizando 2.4% w/w de catalizador con el modelo cinético planteado (línea continua) y los datos reportados por (Pereira et al., 2008).

Los resultados obtenidos muestran que el modelo cinético planteado posee un comportamiento válido al variar la temperatura de la reacción química.

7.1.8.4 Validación del efecto de la masa de catalizador

Se comparó el efecto de la cantidad de catalizador utilizado en el reactor batch en la conversión de AL. Se varió la cantidad de catalizador entre 1.1-3.9% w/w en proporción con la masa de reactivos alimentada. Los resultados arrojados muestran que el modelo cinético planteado tiene un comportamiento acorde con el reportado por Pereira et al., (Pereira, et al., 2008).

Tabla 13: Desviación entre el efecto de la cantidad de catalizador en la conversión de AL con una relación molar de EtOH/AL de 1.8 y una temperatura de 80°C con el modelo cinético planteado y los datos reportados por (Pereira et al., 2008).

τ (min)	1.2% w/w	2.4% w/w	3.9% w/w
50	21.4%	13.5%	2.8%
100	29.5%	15.9%	7.9%
150	25.3%	15.8%	3.1%
200	20.4%	6.1%	1.4%
250	18.7%	4.5%	1.3%
300	19.0%	2.6%	2.6%

La Figura 6 muestra el efecto que tiene la masa del catalizador presente en la reacción sobre la conversión del AL para el modelo planteado y los datos experimentales.

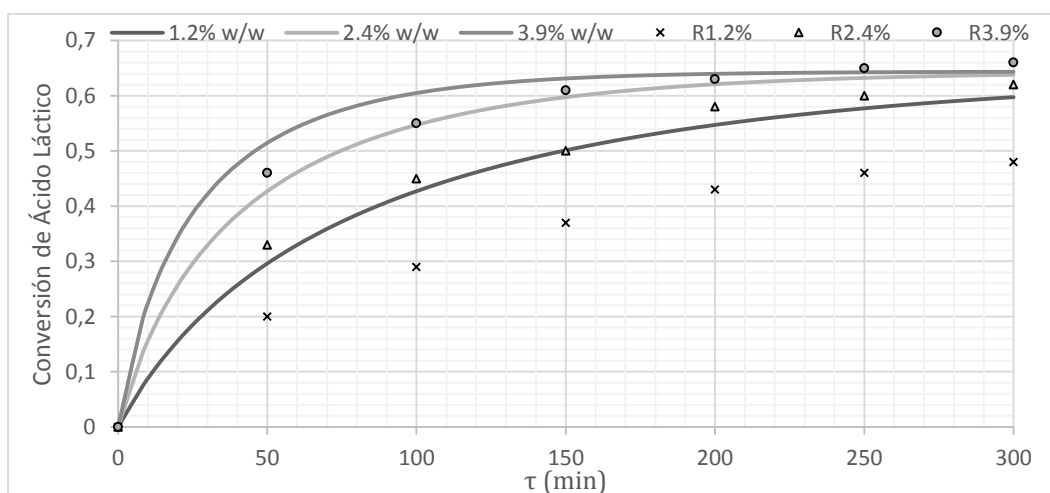


Figura 6: Comparación entre el efecto de la cantidad de catalizador en la conversión de AL con una relación molar de EtOH/AL de 1.8 y una temperatura de 80°C con el modelo cinético planteado (línea continua) y los datos reportados por (Pereira et al., 2008).

Los resultados obtenidos muestran que el modelo cinético planteado posee un comportamiento válido al variar la masa del catalizador utilizado en la reacción química.

7.1.9 Condiciones de la reacción química

Como diseño preliminar del reactor, se utilizará una temperatura de 50°C, la mínima temperatura que se encontró reportada por los autores referenciados en este trabajo y que afecta positivamente la conversión. Esto con el fin de disminuir los costos asociados al calentamiento de las corrientes de entrada de reactivos al reactor.

Como reactivos, se utilizará AL con una concentración de 85% w/w, que es una concentración común a la venta en un grado comercial (MinComercio, 2014), y EtOH de grado comercial.

Para la reacción química, se tendrá un exceso de 3:1 de EtOH, acorde a los trabajos reportados en la literatura. Un aumento superior a este exceso tiene poca incidencia en la producción de LE (Delgado, Sanz, & Beltrán, 2006).

7.1.10 Restricciones de flujo

En la ficha técnica del Amberlyst 15® se hacen recomendaciones sobre una serie de condiciones de operación en los procesos con el catalizador (Rohm & Haas, 2006). Debido a que la temperatura de la reacción afecta directamente la velocidad de ésta, una mayor temperatura permite una mayor velocidad de flujo en el reactor o una disminución en las dimensiones del reactor. Las limitaciones de flujo deben ser consideradas.

La velocidad espacial horaria del líquido (LHSV) describe la relación entre el volumen del alimento del reactor por hora sobre el volumen del catalizador. Los parámetros de operación recomendados por el proveedor de Amberlyst 15 es que el LHSV esté en el rango de 1 a 5 (Rohm & Haas, 2006).

Ecuación 7-13

$$LHSV \text{ h}^{-1} = \frac{Q_m}{V_{cat}}$$

Para calcular el LHSV en el reactor, fue necesario calcular el volumen del catalizador en el reactor. Este fue obtenido calculando la relación entre su masa y densidad.

Ecuación 7-14

$$V_{cat} = \frac{m}{\rho}$$

El caudal es una variable que se ajusta acorde a las necesidades del proceso. En este caso, se ajusta en el reactor para producir 9.000 ton/año.

Ecuación 7-15

$$Q_m = \frac{\dot{m}}{\rho}$$

La Figura 7 muestra el efecto que tiene la temperatura sobre el tiempo de reacción para llegar a una conversión de 70% de AL, cercana al equilibrio, y el LHSV dado a partir de los cálculos efectuados en Polymath 6.1. La Figura 7 muestra adicionalmente los límites para el LHSV definidos en la ficha técnica del catalizador.

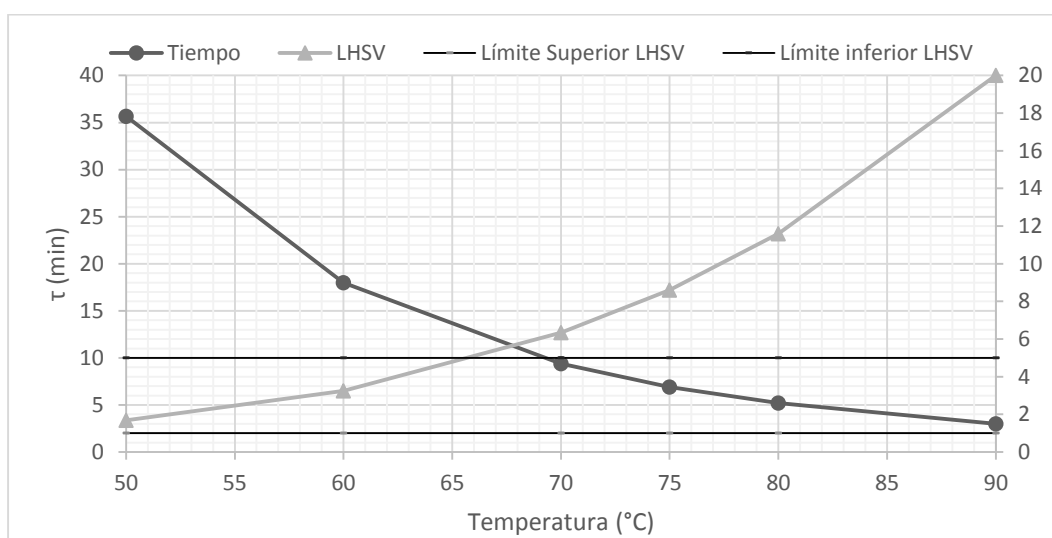


Figura 7: Efecto de la temperatura sobre el tiempo de reacción y el LHSV del sistema con una conversión del 70% del AL.

Con base en los resultados, la temperatura definida de 50°C cumple con el rango aceptado de LHSV para la reacción. Adicionalmente, esta temperatura permite que la mezcla permanezca en fase líquida. La temperatura de ebullición del componente más volátil, el EtOH, es de aproximadamente 78°C en condiciones normales.

7.1.11 Diseño del reactor

Con el fin de mantener una temperatura constante durante la reacción química, se definió que la estructura del reactor sería la de un intercambiador de tubos y coraza. Este arreglo resulta útil para fijar el catalizador dentro de los tubos y garantizar la isoterminia de la reacción (Couper, Penney, & Fair, 1988) ligeramente exotérmica (Benedict, Parulekar, & Tsai, 2003).

El número de tubos del intercambiador se determinó teniendo como base el volumen requerido para fijar el catalizador. Se usaron tubos con un diámetro externo de 2 in BWG 11

para el diseño del equipo. Según los estándares de TEMA –Tubular Exchange Manufacturers Association, Inc–, tienen un grosor de 0.12 in con arreglo triangular, diámetro interno de 1.76 in. (Kakac, Liu, & Pramuanjaroenkij, 2002).

Para el cálculo del número de tubos, es necesario conocer el volumen de cada uno de los tubos dentro del reactor. Este volumen se halla multiplicando el área transversal de flujo de cada tubo por su longitud.

7.1.11.1 Consistencia de las condiciones de flujo

Para evaluar la consistencia del flujo, se evaluó el número de Reynolds modificado dentro del reactor químico y la caída de presión de éste.

7.1.11.1.1 Número de Reynolds Modificado

El número de Reynolds es un valor adimensional que describe el régimen de flujo de un fluido en un espacio o dimensiones determinadas. La magnitud de este número describe si el régimen de flujo es laminar, transicional o turbulento. El Número de Reynolds modificado se utiliza para determinar el régimen de flujo en lechos fijos o fluidizados. Generalmente, para lechos fijos con un tamaño de partícula menor a 1 mm, las condiciones del flujo implican que se tenga un Número de Reynolds modificado pequeño, con un régimen de flujo laminar. (McCabe, Smith, & Harriot, 2001) Un $Re < 10$ corresponde a un flujo laminar en un lecho empacado (Dobre & Sanchez, 2007). El número de Reynolds modificado fue calculado para determinar el tipo de flujo de la reacción.

Ecuación 7-16

$$Re = \frac{D_p * V_s * \rho}{(1 - \varepsilon) * \mu}$$

Dónde:

D_p : Diámetro promedio de las partículas del catalizador.

V_s : Velocidad superficial en el lecho.

ρ : Densidad del fluido.

ε : Porosidad de las partículas del catalizador.

μ : Viscosidad dinámica del fluido.

Para calcular la velocidad superficial del fluido, fue necesario determinar el caudal en cada uno de los tubos.

Ecuación 7-17

$$\frac{Q_m}{tubo} = \frac{Q_m total}{N_t}$$

La velocidad superficial en el reactor corresponde a la relación entre el flujo volumétrico del fluido en el lecho y el área transversal del reactor.

Ecuación 7-18

$$V_s = \frac{Q}{A_f}$$

El cálculo del número de Reynolds modificado se hizo con las condiciones definidas para la reacción química.

7.1.11.1.2 Caída de Presión

Debido a la resistencia por fricción de las partículas en el lecho fijo de un reactor PFR, el fluido reaccionante sufre una caída de presión dentro del reactor proporcional a la longitud de este. Para las reacciones en fase gaseosa, los cambios en presión conllevan a cambios en las condiciones de la reacción sujetos a la expansión o compresión de los gases. Para las reacciones en fase líquida, estos cambios de presión no tienen efecto directo sobre las condiciones de reacción, debido a que los líquidos se consideran incompresibles. Sin embargo, la caída de presión puede implicar un cambio de fase de alguno de los reactivos, con lo cual se deberían tener las consideraciones de las reacciones en fase vapor.

La caída de presión en el reactor fue estimada con la Ecuación de Ergun (Fogler S. , 1986):

Ecuación 7-19

$$\Delta P = \left(\frac{150 * \mu * L * (1 - \varepsilon)^2 * V_s}{D_p^2 * \varepsilon^3} \right) + \left(\frac{1.75 * L * \rho * (1 - \varepsilon)}{D_p * \varepsilon^3} \right)$$

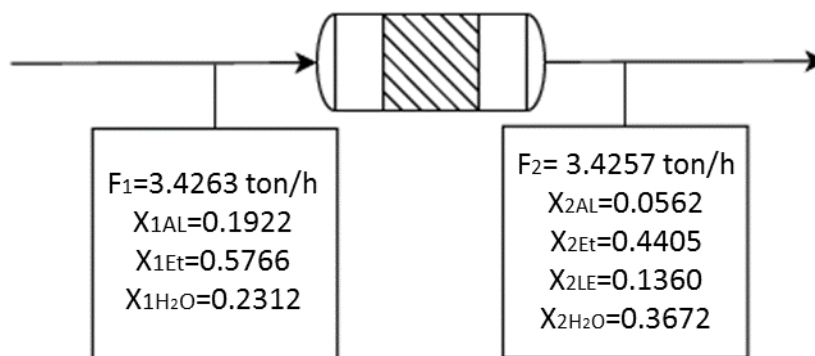
Con base en los cálculos y definiciones anteriores, es posible determinar los parámetros de diseño y operación del reactor, los cuales se muestran en la Tabla 14.

Tabla 14: Parámetros de diseño y operación del reactor.

Variable	Magnitud	Descripción
D_p [mm]	0.5	Diámetro de partícula Amberlyst 15
ϵ	0.36	Porosidad del catalizador
M [Pa-s]	0.004	Viscosidad promedio de la mezcla
P [kg/m ³]	946	Densidad promedio de la mezcla
Q [L/min]	61.667	Caudal del reactor
A [cm ²]	15.7	Área transversal de cada tubo
D [m]	0.916	Diámetro del reactor
V [m ³]	2.44	Volumen del reactor
L [m]	4.87	Longitud de los tubos del reactor
N_t	360	Número de tubos
T [min]	34	Tiempo espacial
ΔP [kPa]	69	Caída de presión
Re	0.74	Número de Reynolds modificado
LHSV [h ⁻¹]	1.2	Velocidad espacial horaria del líquido
T [°C]	50	Temperatura del sistema

Con el modelo cinético construido y validado, se procede a calcular los flujos de entrada y salida del reactor, requeridos para la producción anual deseada de LE. Se supone que la producción será de 24 horas diarias con un stream factor (SF) del 90%.

Figura 8: Flujos en la entrada y salida del reactor modelados en Polymath.



Finalmente, se corrobora la consistencia de los flujos obtenidos para la producción esperada de LE:

$$\text{Producción anual de lactato de etilo} = 1.1456 \frac{\text{ton}}{\text{h}} * 24 \frac{\text{h}}{\text{día}} * 365 \frac{\text{días}}{\text{año}} * 0.9$$

$$\text{Producción anual de lactato de etilo} \approx 9000 \frac{\text{ton}}{\text{año}}$$

7.1.12 Simulación del reactor

La información necesaria para simular fue tomada del diseño conceptual del proceso, con los datos experimentales reportados en la literatura y cuya consistencia fue corroborada en este trabajo.

Para llevar a cabo la modelación del reactor, inicialmente se simuló un reactor tipo Gibbs con el objetivo de determinar la máxima conversión de equilibrio que puede alcanzar el sistema. Luego, con estos datos iniciales, se procedió a simular el reactor de flujo pistón teniendo en cuenta las propiedades del catalizador Amberlyst 15®.

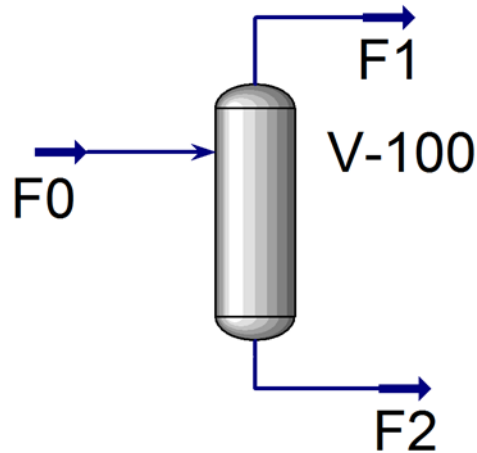
7.1.12.1 Validación del paquete termodinámico

Para iniciar con la simulación, Aspen HYSYS requiere que el usuario ingrese ciertas propiedades del sistema que incluye la lista de componentes que para este trabajo fueron AL, EtOH, LE y agua. Además es necesario especificar el paquete termodinámico con el que el programa realiza cálculos internos. Finalmente es necesario agregar la reacción de esterificación que cambia según el reactor a utilizar.

Se utilizó el paquete termodinámico de UNIQUAC con las ecuaciones de estado SRK para los cálculos de la predicción de la actividad química de cada uno de los componentes de la mezcla. El modelo UNIQUAC es un modelo termodinámico utilizado para predecir coeficientes de actividad para describir el equilibrio de fases (Abrams & Prausnitz, 1975).

La predicción de estos valores fue comparado con los datos reportados en la literatura. Por ejemplo, Delgado, Sanz y Beltrán estudian el equilibrio isobárico del sistema cuaternario estudiado en este trabajo (Delgado, Sanz, & Beltrán, 2007). Con el fin de corroborar la consistencia del modelo termodinámico contenido en HYSYS en la simulación planteada, se simuló un tanque de separación líquido-vapor. Los autores obtuvieron datos de la mezcla reactiva en su equilibrio químico. Para la reacción, se utilizó AL al 20% w/w, un exceso molar de 3:1 de EtOH en los reactivos. Estas condiciones fueron ingresadas al software Polymath 6.1, junto con el modelo cinético descrito en este trabajo. La reacción se llevó hasta el equilibrio para generar datos de la composición de la mezcla en este estado. Esta composición molar fue utilizada como la composición de entrada al tanque de separación líquido vapor.

Figura 9: Ilustración del taque de separación simulado para la validación del paquete termodinámico.



Se calculó el promedio ponderado de la desviación entre las composiciones de la fase líquida y la fase vapor en el equilibrio. A continuación, se muestra el método de cálculo.

Ecuación 7-20

$$\text{Desviación Porcentual} = \sum_1^n x_i * \frac{x_{i \text{ exp}} - x_{i \text{ sim}}}{x_{i \text{ exp}}} * 100\%$$

Se determinó que el paquete termodinámico de ASPEN HYSYS provee datos válidos para la simulación, con una desviación promedio del 10.64% en la predicción de las composiciones de la fase líquida de la mezcla, y 8.31% en la fase vapor.

7.1.12.2 Reactor de Gibbs

Para este tipo de reactor la reacción a modelar es de equilibrio, para esto es necesario especificar en el software en el ambiente de propiedades la estequiometría de la reacción y la base especificada fue actividad en fase líquida. El programa también requiere que se le suministre las constantes necesarias para el cálculo de la constante de equilibrio (K_{eq}).

En el ambiente de simulación se inserta el reactor de Gibbs con sus respectivas entrada y salidas y su geometría. Para la entrada se definió temperatura, presión, flujo y composiciones. Con estos datos iniciales el reactor realizó cálculos internos arrojando a la salida dos corrientes, una vapor y otra líquida.

Tabla 15: Condiciones de flujo de la entrada y salidas del reactor de Gibbs.

	F1	F2	F3
Temperatura [°C]	50	56.03	56.03
Presión [kPa]	101.3	101.3	101.3
Flujo molar [kmol/h]	71.32	0.000	71.32
Fracción molar (AL)	0.1922	-	0.0122

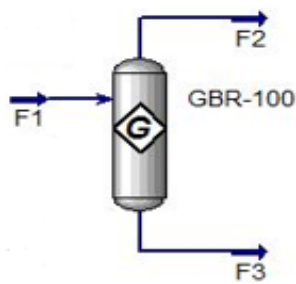


Figura 10: Reactor de Gibbs.

Se puede observar que la corriente F2 de vapor tiene un flujo molar de 0 kgmol/h esto se debe a que a la temperatura y presión de operación especificados en todo el sistema se encuentra en estado líquido.

De acuerdo con los resultados se calcula la conversión de equilibrio en el reactor:

Ecuación 7-21

$$X_{eq} = \frac{X_0 - X_1}{X_0} = \frac{0.1922 - 0.0122}{0.1922} = 0.9365$$

Esto quiere decir que la conversión máxima en equilibrio que se puede alcanzar en el sistema del AL, como reactivo límite, en LE es de 93.65%.

7.1.12.3 Reactor de Flujo Pistón (PFR)

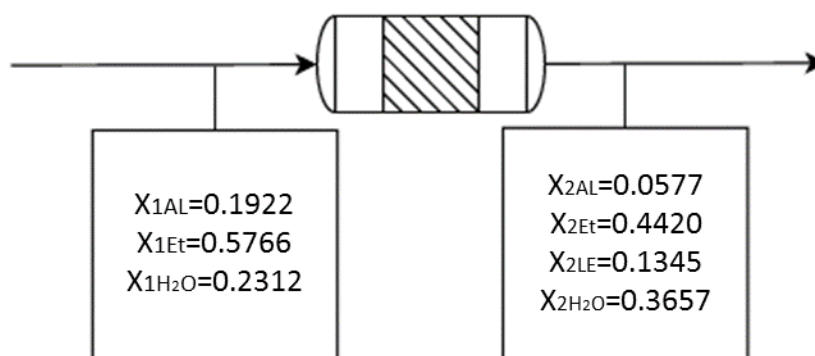
Para el PFR la reacción a especificar es de tipo catalítica heterogénea, para esto es necesario especificar en el software los coeficientes estequiométricos de la reacción y la base escogida fue actividad, el AL como componente base y la fase de la reacción líquida. Es preciso ingresar a la velocidad de reacción de esterificación (hacia adelante) y de hidrólisis (de reversa) los parámetros de la ecuación de Arrhenius que son el coeficiente pre-exponencial y la energía de activación. También se ingresaron los exponentes de los componentes agua y EtOH de acuerdo a lo reportado en la literatura.

En el ambiente de simulación se inserta el PFR con sus respectivas entrada y salida. A la entrada se especificó temperatura, presión, flujo y composiciones. Al reactor es necesario

ingresarle la caída de presión, calculada previamente con la ecuación de Ergun modificada. Este reactor tiene presente el lecho fijo de catalizador para la reacción por ello es necesario suministrar datos de sus propiedades reportados en su ficha técnica. Además se debe proporcionar la geometría del reactor. Con estas especificaciones el reactor procede a realizar sus cálculos internos.

Los resultados de las composiciones molares a la entrada y salida del reactor a se reportan en la Figura 11.

Figura 11: Fracciones molares a la entrada y salida del reactor.



La conversión alcanzada por el sistema del AL, como reactivo límite, en LE es de 69.97%.

La salida del reactor contiene 5.77% mol de AL, 13.45% mol de LE, 36.57% mol de agua y 44.20% mol de EtOH. Esta corriente fue la alimentación de la primera torre de destilación multicomponentes.

La conversión en el reactor es consistente con el modelo cinético planteado en Polymath 6.1, en el cual la conversión de AL bajo las mismas condiciones de reacción es de un 70.6%.

7.2 Procesos de separación

Los productos de la reacción incluyen el LE que debe ser separado de la mezcla para ser comercializado, el EtOH y AL que no reaccionaron que pueden ser recirculados para ser aprovechados como reactivos, y el agua, como un subproducto. Este último componente no debe ser reincorporado al proceso, puesto que desplaza la reacción hacia la hidrólisis del LE. En orden descendente, la volatilidad de los componentes de la mezcla es: EtOH, agua, LE y AL.

Con el fin de separar los componentes y recircular los reactivos, se definió utilizar tres torres de destilación fraccionada en el proceso, como se muestra a continuación:

- a) La primera torre de destilación será utilizada para obtener EtOH y agua en la corriente de los destilados, y los demás componentes en la corriente de los fondos.
- b) La segunda torre de destilación será utilizada para obtener EtOH a un grado cercano al azeotrópico en la corriente de los destilados y agua en la corriente de los fondos. La corriente del destilado será recirculada en el proceso.
- c) La tercera torre de destilación será utilizada para obtener LE en la corriente de los destilados y AL en la corriente de los fondos, que será recirculado en el proceso.

7.2.1 Simulación de separación de componentes

Para la simulación de las torres de destilación del sistema es necesario inicialmente diseñarlas por medio de un short-cut. A este se le debió suministrar las corrientes de entrada y salida, se especificó los componentes claves y su respectiva recuperación, las presiones tanto en el condensador como en el rehervidor, la proporción de reflujo externa y finalmente se definió la caída de presión tanto para la torre como para el condensador, dándole los valores de 5 y 2 psia respectivamente por heurística.

7.2.1.1 Torre separación multicomponentes

En esta primera torre se desea separar la corriente de salida del reactor en un destilado que contenga agua y EtOH, y un fondo que contenga los componentes más pesados que son el AL y LE.

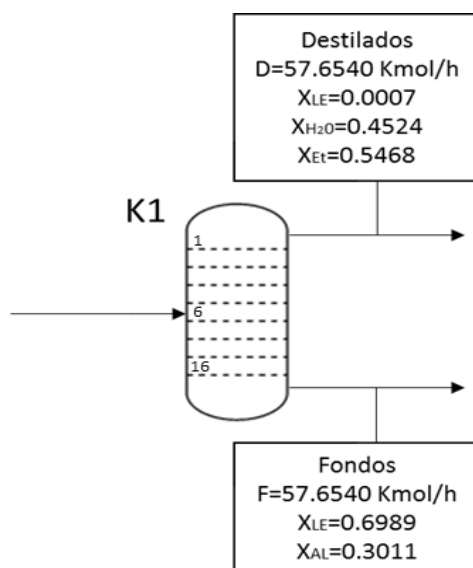
El short-cut de esta torre arrojó los resultados expuestos en la Tabla 16:

Tabla 16: Resultados del diseño de la torre multicomponentes.

Platos	
Número mínimo de platos	4.852
Número real de platos	15.182
Etapa de alimentación óptima	5.722
Temperaturas	
Condensador [°C]	79.42
Rehervidor [°C]	175.6
Flujos	
Vapor del destilado [kgmol/h]	63.276
Líquido del destilado [kgmol/h]	5.621
Vapor de los fondos [kgmol/h]	63.276
Vapor del líquido [kgmol/h]	76.941
Carga térmica condensador [kJ/h]	-2536049.274
Carga térmica rehervidor [kJ/h]	3213388.312

Con los resultados obtenidos del diseño de la torre se procedió a simular la torre multicomponentes, dando como resultado una buena separación de los componentes en la corriente del destilado y de los fondos, puesto que la recuperación del compuesto de interés que es LE fue de 69.89% en los fondos. Esto se puede evidenciar en la Figura 12:

Figura 12: Resultados de la simulación de la torre multicomponentes.



7.2.1.2 Torre separación Lactato de Etilo – Ácido Láctico

En esta torre se desea separar por el destilado el LE que es el componente más volátil y por los fondos el AL.

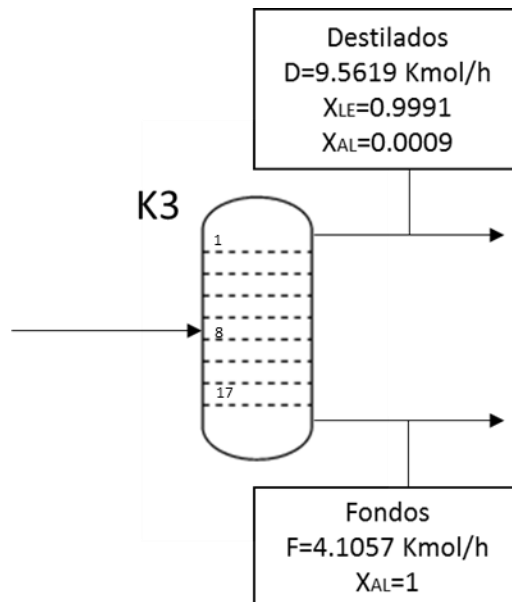
El short-cut de esta torre arroja los resultados expuestos en la Tabla 17:

Tabla 17: Resultados del diseño de la torre AL-LE.

Platos	
Número mínimo de platos	6.518
Número real de platos	16.936
Etapa de alimentación óptima	7.011
Temperaturas	
Condensador [°C]	140.4
Rehervidor [°C]	216.5
Flujos	
Vapor del destilado [kgmol/h]	12.300
Líquido del destilado [kgmol/h]	2.739
Vapor de los fondos [kgmol/h]	12.300
Vapor del líquido [kgmol/h]	16.409
Carga térmica condensador [kJ/h]	-600219.518
Carga térmica rehervidor [kJ/h]	541261.485

Con los resultados obtenidos del diseño de la torre se procedió a simular la torre de LE – AL, dando como resultado una buena separación de los componentes en la corriente del destilado y de los fondos, puesto que la recuperación del LE en la corriente del destilado fue del 99.91% como se puede evidenciar en la Figura 13.

Figura 13: Resultados de la simulación de la torre AL-LE.

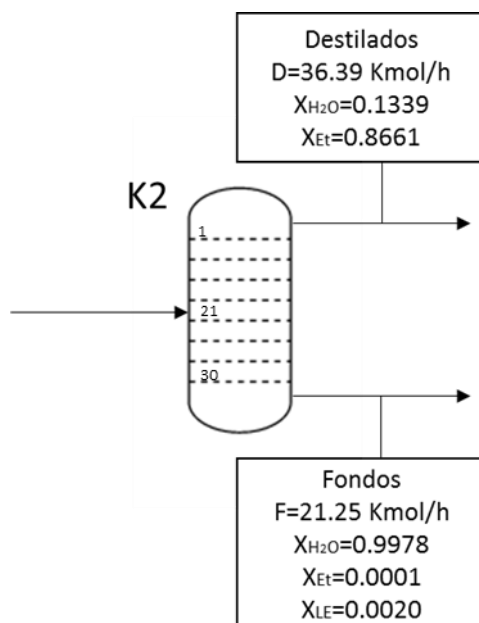


7.2.1.3 Torre separación etanol – agua

Para la simulación de esta torre no fue posible realizar un diseño previo, puesto que la mezcla de EtOH – agua presenta un azeótropo 89% molar. El short-cut diseña la torre basándose en el método propuesto por McCabe-Thiele el cual no realiza una buena predicción del comportamiento de una mezcla con azeótropo. Por ello el diseño de la torre de separación de EtOH – agua fue hecha tomando como referencia las dimensiones propuestas por (Summers, 2006).

En esta torre se desea separar EtOH por el destilado y el agua por los fondos, los resultados fueron buenos puesto que se obtuvo una recuperación de EtOH del 99.78%, como se muestra en la Figura 14.

Figura 14: Resultados de la simulación de la torre EtOH-Agua.



7.2.2 Dimensiones de las torres

Se llevó a cabo la estimación del diámetro de las torres de destilación utilizando el método de Brown-Souder descrito por (Treybal, Rodríguez, & Lozano, 1980). Este método es utilizado para determinar diámetros de torres de destilación, absorción y adsorción, y considera el flujo del vapor como un parámetro determinante en la columna.

El diámetro de la torre fue calculado inicialmente usando un espaciado de 24 in, de acuerdo a las heurísticas presentadas por (Turton, Bailie, & Whiting, 2009).

Se calculó el parámetro B_{20} , el cual es un parámetro de corrección por la tensión superficial.

Ecuación 7-22

$$B_{20} = -271.1 + 42.10 T_s - 1.254 T_s^2 + 0.01297 T_s^3$$

Dónde:

T_s : Espacio entre platos.

B_{20} : Parámetro considerando una tensión superficial de 20 dinas/cm.

Se realizó la corrección de este parámetro por tensión superficial, con la siguiente ecuación.

Ecuación 7-23

$$B_{\sigma} = B_{20} * \left(\frac{\sigma}{20}\right)^{0.2}$$

Dónde:

σ = Tensión superficial del líquido

Posteriormente se calculó el flux másico de vapor, usando la siguiente ecuación:

Ecuación 7-24

$$G' = 3.28 * B_{\sigma} * \sqrt{\rho_G * (\rho_l - \rho_G)}$$

Dónde:

ρ_l : Densidad del líquido

ρ_G : Densidad del vapor

G' : Flux másico del vapor

Posteriormente, se calculó el área de la sección transversal de la torre y con ésta su diámetro con las siguientes ecuaciones:

Ecuación 7-25

$$A = \frac{G}{G'}$$

Ecuación 7-26

$$D = \sqrt{\frac{4A}{\pi}}$$

Dónde:

G : Flujo másico del vapor

G' : Flux másico del vapor

D : Diámetro de la columna

Una vez obtenido el diámetro, la altura de las torres se calculó con el producto entre el espaciado y el número de platos reales. En la Tabla 18 se muestran los resultados obtenidos para los parámetros de éste modelo de cálculo, así como las dimensiones calculadas para la torre de destilación.

Tabla 18: Dimensiones de las torres de destilación.

	Torre K1	Torre K2	Torre K3
Diámetro [m]	0.45	0.816	0.29
Altura [m]	8.8	16.5	8.5
Volumen [m ³]	1.3995	8.628	0.5615

7.3 Otros equipos del proceso

7.3.1 Intercambio de calor

La temperatura es una variable que tiene efectos directos sobre la fenomenología fisicoquímica de los procesos industriales. Para cumplir con las condiciones requeridas de temperatura en el proceso, es necesario calentar y enfriar las corrientes hasta alcanzar una temperatura requerida en cada operación unitaria.

Tomando como referencia la simulación del caso base, se determinó que las corrientes 12 y 9, pertenecientes a los fondos de la torre de destilación de AL y LE y a la corriente de destilado de EtOH proveniente de la torre de destilación de EtOH y agua respectivamente, tenían un exceso de energía que debía ser retirado para reintegrarse al flujo inicial en el reactor de 50°C, y la corriente de entrada 1 debía calentarse para hacer parte de la corriente mencionada. Ver Figura 15.

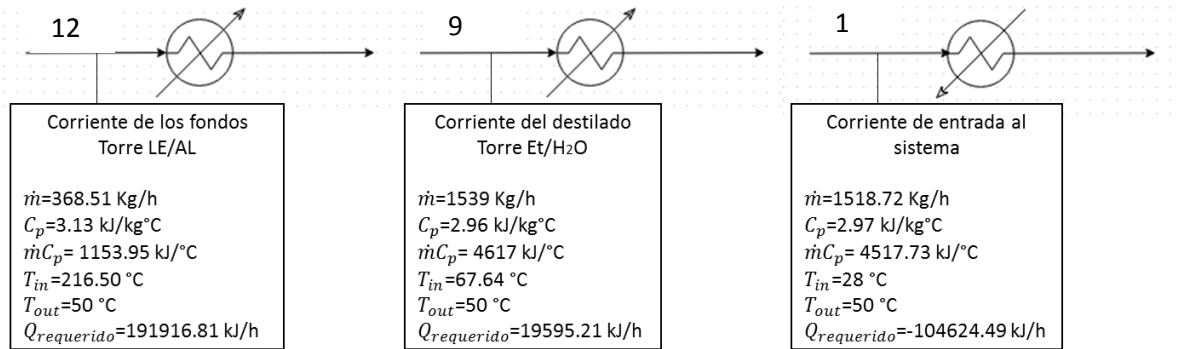
El cálculo del flujo calórico requerido para calentar o enfriar las corrientes fue calculado con los flujos y composiciones ya conocidos del sistema.

Ecuación 7-27

$$Q \text{ requerido} = F * \Delta T * \sum_{i=1}^4 (x_i * Cp_i * PM_i)$$

La Figura 15 muestra las composiciones, el calor específico y el calor que debía ser añadido o retirado de las corrientes para llegar a tener una temperatura de 50°C.

Figura 15: Composición, capacidad calorífica y cambios de temperatura requeridos en los flujos calientes y fríos del sistema.



Para determinar el tipo de intercambiador a usar para las otras dos corrientes, es necesario primero conocer las dimensiones requeridas por cada operación. Estas dimensiones se obtuvieron utilizando la ecuación global de transferencia de calor.

Ecuación 7-28

$$Q = U * A * \Delta T_{ml} * f$$

Donde:

A: Área de intercambio de calor.

U: Coeficiente global de intercambio de calor.

ΔT_{ml} : Diferencia de temperatura media logarítmica.

f: Factor de corrección para el cambio de fase.

El coeficiente de intercambio de calor fue definido como $100 \frac{BTU}{hft^2^\circ F}$, tomando como fundamento las heurísticas de (Couper, Penney, & Fair, 1988) para el diseño de equipos de intercambio de calor entre fluidos orgánicos y corrientes acuosas.

El área requerida en el equipo fue determinada despejando la variable de la ecuación.

Ecuación 7-29

$$A = \frac{Q_{requerido}}{U * \Delta T_{ml} * f}$$

El factor de corrección f se utiliza para el cálculo del área de intercambio de calor cuando no hay cambio de fase en las corrientes. Éste tiene un valor de 1 cuando al menos una de las corrientes es una mezcla saturada, y 0.85 aproximadamente cuando ambas corrientes son monofásicas (Turton et al., 2008).

Conociendo el calor requerido y el coeficiente de intercambio de calor, se procedió a determinar la diferencia de temperatura media logarítmica. Este concepto se utiliza para determinar la fuerza impulsora con la cual se transfiere calor de una corriente a otra por la diferencia global de temperaturas a lo largo de un intercambiador (Bergman, Incropera, & Lavine, 2011).

Ecuación 7-30

$$\Delta T_{ml} = \frac{\Delta T_2 - \Delta T_1}{\ln\left(\frac{\Delta T_2}{\Delta T_1}\right)}$$

7.3.1.1 Calentamiento de la corriente de entrada

La corriente de entrada debe ser calentada a una temperatura de 50°C para alcanzar la temperatura definida de reacción. Para este fin, se utilizará vapor de baja presión, sustentando esta decisión en la temperatura de salida deseada (Turton et al., 2008).

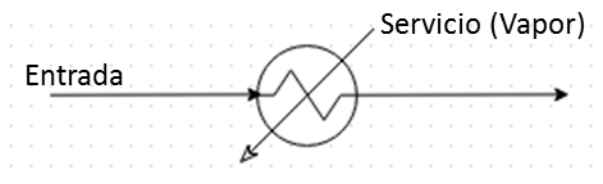
El flujo de vapor requerido para calentar la corriente fue determinado con un balance de energía, utilizando la relación entre el calor requerido para calentar la corriente de entrada y el calor de vaporización del agua. El valor del calor de vaporización se encuentra reportado por (Turton et al., 2008), donde $\Delta h_{vap} = 2257 \frac{kJ}{kg}$.

Ecuación 7-31

$$\dot{m} = \frac{Q_{requerido}}{\Delta h_{vap}}$$

En la Figura 16 se muestra el esquema del calentador de la corriente de entrada:

Figura 16: Esquema del calentador de la corriente de entrada.



En la Tabla 19 se muestran los resultados de los cálculos para el diseño del calentador.

Tabla 19: Resultados de cálculo para el calentamiento de la corriente de entrada.

Corriente	Entrada	Vapor
\dot{m} [kg/h]	1518.72	6.81
$C_p/\Delta h_{vap}$ [kJ/kg°C]	3.13	2257.00
$\dot{m} C_p/\Delta H_{vap}$ [kJ/°C]	4755.66	15366.77
T_{in} [°C]	28.00	100.00
T_{out} [°C]	50.00	100.00
ΔT_{ml} [°C]	60.33	
Q [kJ/h]	104624.49	
U [W/m ² K]	567.90	
f	1	
A [ft ²]	9.13	

7.3.1.2 Enfriamiento de la corriente de los fondos ácido láctico y destilado de etanol

La corriente de los fondos de AL y el destilado de EtOH que se aprovechan y recirculan en el reactor, deben ser enfriadas hasta una temperatura de 50°C. Para ello, se utilizará agua de enfriamiento, cuya temperatura de entrada será de 28°C y la temperatura de salida 40°C (Turton et al., 2008).

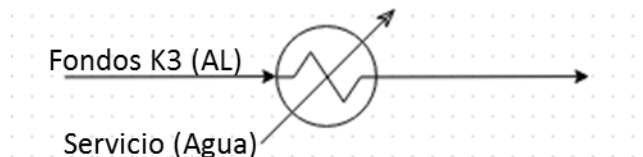
El flujo de agua requerido para enfriar la corriente fue determinado con un balance de energía, utilizando la relación entre el calor requerido para enfriar la corriente de entrada y el producto entre el cambio de la temperatura del agua de enfriamiento con el calor específico del agua. El calor específico del agua se encuentra reportado por (Turton et al., 2008), donde $C_p = 4.18 \frac{kJ}{kgK}$.

Ecuación 7-32

$$\dot{m} = \frac{Q_{requerido}}{C_p * (T_{out} - T_{in})}$$

En la Figura 17 se muestra el esquema del enfriador de la corriente de los fondos de la torre K3 de AL:

Figura 17: Esquema del enfriador de los fondos de K3.



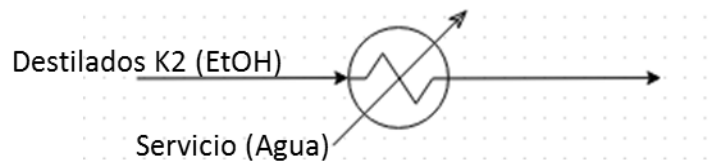
La Tabla 20 muestra los resultados de los cálculos para el diseño del enfriador de la corriente de AL.

Tabla 20: Resultados de cálculo para el enfriador de la corriente de los fondos de AL.

Corriente	Fondos K3	Agua
\dot{m} [kg/h]	368.10	3826.09
$C_p/\Delta h_{vap}$ [kJ/kg°C]	3.13	4.18
$\dot{m} C_p/\Delta H_{vap}$ [kJ/°C]	1152.65	15993.07
T_{in} [°C]	216.50	28.00
T_{out} [°C]	50.00	40.00
ΔT_{ml} [°C]	74.20	
Q [kJ/h]	191916.81	
U [W/m ² K]	567.90	
f	0.85	
A [ft ²]	16.02	

En la Figura 18 se muestra el esquema del enfriador de la corriente del destilado de la torre K2 de EtOH.

Figura 18: Esquema del enfriador de los destilados de K2.



La Tabla 21 muestra los resultados de los cálculos para el diseño del enfriador de la corriente de EtOH.

Tabla 21: Resultados de cálculo para el intercambiador de calor de la corriente del destilado de EtOH.

Corriente	Destilados K2	Agua
\dot{m} [kg/h]	368.10	390.65
$C_p/\Delta h_{vap}$ [kJ/kg°C]	3.13	4.18
$\dot{m} C_p/\Delta H_{vap}$ [kJ/°C]	1152.65	1632.93
T_{in} [°C]	67.00	28.00
T_{out} [°C]	50.00	40.00
ΔT_{ml} [°C]	24.41	
Q [kJ/h]	19595.11	
U [W/m ² K]	567.90	
f	0.85	
A [ft ²]	4.97	

Con base en los resultados, se definió utilizar intercambiadores de calor de tubos concéntricos con flujo en contracorriente. Los intercambiadores de tubos concéntricos son el tipo más simple de intercambiador, consisten en un par de tubos concéntricos en los cuales fluye una corriente dentro del tubo interno, y otra entre el tubo interno y externo. Estos intercambiadores son de fácil mantenimiento y de bajo costo, y son generalmente utilizados para operaciones en donde el área de transferencia de calor requerida es menor a 50 m² o 540 ft² (Shah & Sekulic, 2003).

7.3.2 Bombas

Para el proceso productivo del LE, es necesario el uso de 4 bombas para impulsar los fluidos a través de equipos como el reactor, los intercambiadores, y las torres, en los cuales se presenta una caída de presión. El diseño de las bombas fue llevado a cabo con la metodología propuesta por (Turton et al., 2008). Se calculó la potencia requerida de las bombas mediante la siguiente ecuación:

Ecuación 7-33

$$W = \frac{Q(gpm) * \Delta P(psi)}{1714 * \eta}$$

Dónde:

ΔP : Diferencia entre la presión de descarga y la presión de succión de la bomba.

Q_m : Caudal del fluido.

η : Eficiencia de la bomba.

Ecuación 7-34

$$\Delta P = P_{descarga} - P_{succión}$$

Ecuación 7-35

$$Q_m = \frac{\dot{m}}{\rho}$$

La eficiencia, η se fijó en un valor de 0.7, con base en los datos heurísticos reportados por (Turton et al., 2008).

La cabeza de la bomba, la cual es la energía proporcionada al fluido al ser bombeado (Biegler, Grossmann, & Westerberg, 1997), debe ser calculada con el fin de seleccionar las bombas más adecuadas en el proceso.

Ecuación 7-36

$$\Delta h = \frac{\Delta P}{\rho * g}$$

Con el fin de seleccionar la bomba adecuada para impulsar cada una de las corrientes, se usan las recomendaciones de (Perry, Green, & Maloney, 1997).

La Tabla 22 muestra los parámetros de diseño considerados para el diseño de las bombas y la determinación de la potencia requerida por cada una en el proceso.

Tabla 22: Parámetros de diseño y selección de bombas en el proceso.

Bomba	P1A/B	P2A/B	P3A/B
Densidad [kg/m ³]	870.70	1017.68	984.38
Flujo [kg/h]	3426.79	1518.72	368.51
ΔP [bar]	0.21	0.62	0.62
Δh [m]	2.46	6.21	6.42
Caudal [m ³ /h]	3.94	1.49	0.37
Potencia [HP]	0.036	0.05	0.013
Tipo	Bomba Pistón		

7.3.3 Simulación completa del caso base

Finalizando el diseño y la simulación del reactor y las tres torres de separación se procedió a conectar todas las etapas del proceso añadiendo los respectivos equipos como intercambiadores y bombas necesarias para ajustar las temperaturas y presiones a las que deben estar las corrientes en cada fase del modelo.

Adicionalmente es necesario incorporar elementos necesarios para el reciclo de componentes que pueden ser utilizados en una etapa anterior como el AL y el EtOH.

Reciclo del EtOH: en la torre de separación EtOH – agua se obtuvo por el destilado EtOH al 86.61% molar y en los fondos agua al 99.78% molar. La salida del destilado se consideró de un grado aceptable para su recirculación a la entrada del reactor. Para esto fue necesario agregar una bomba y un intercambiador de calor para ajustar las condiciones de presión de 66 kPa a 101.3 kPa y temperatura de 67.64°C a 50°C de la salida de la corriente a las de la entrada del sistema.

7.4 Especificaciones de los equipos del caso base

Para el diseño de los equipos, se determinó utilizar acero al carbono. Este material es ampliamente utilizado en la industria por su versatilidad y bajo costo en procesos industriales que no implican el uso de reactivos altamente ácidos o alcalinos. Por ejemplo, en procesos con solventes orgánicos (Perry, Green, & Maloney, 1997).

Tabla 23: Hoja de especificaciones de C1 A/B: reactor del caso base.

UNIDAD	C1A/C1B	HOJA DE ESPECIFICACIONES	FECHA: JUNIO 2015	
EQUIPO	REACTOR DE FLUJO PISTÓN CON LECHO FIJO			
DIMENSIONES	DIÁMETRO (m)	0.91	LONGITUD (m)	4.87
	ORIENTACIÓN	HORIZONTAL	ESPELOR LÁMINA (in)	1/4
	VOLUMEN (m3)	3.20	VOLUMEN REACCIÓN (m3)	2.44
MATERIAL	ACERO AL CARBÓN 1040			
CAPACIDAD PRODUCCIÓN	9000 TON/AÑO			
TEMPERATURA OPERACIÓN (°C)	50	CAIDA DE PRESIÓN (kPa)	68.5	
PRESIÓN ABSOLUTA DE OPERACIÓN (kPa)	101.3	CONVERSIÓN (%)	69.99	
ELEMENTOS AUXILIARES	TUBOS PARA EL EMPAQUE DEL CATALIZADOR			
CONDICIONES DE PROCESO - MATERIAS PRIMAS				
ETANOL		CONCENTRACIÓN MÁXIMA 96% PESO		
ÁCIDO LÁCTICO		CONCENTRACIÓN MÁXIMA 88% PESO		
AMBERLYST 15		RESINA DE INTERCAMBIO IÓNICO		
TUBOS				
NÚMERO DE TUBOS	319	REGIMEN DE FLUJO	LAMINA R	
DIMENSIONES	DIÁMETRO EXTERNO (in)	3/4	LONGITUD (ft)	16

Tabla 24: Hoja de especificaciones de K1: Torre de destilación multicomponentes.

UNIDAD	K1	HOJA DE ESPECIFICACIONES	FECHA: JUNIO 2015	
EQUIPO	TORRE DE DESTILACIÓN MULTICOMPONENTES			
DIMENSIONES	DIÁMETRO (m)	0.45	ALTURA (m)	8.8
	ORIENTACIÓN	VERTICAL	VOLUMEN (m3)	1.4
MATERIAL	ACERO AL CARBÓN 1040			
PRODUCTOS DESTILADO	ETANOL/AGUA	PRODUCTOS FONDOS	LE/AL	
TEMPERATURA DESTILADO (°C)	79.42	TEMPERATURA FONDOS (°C)	175.8	
PRESIÓN ABSOLUTA DE OPERACIÓN (kPa)	101.3	PRESIÓN ABSOLUTA FONDOS (kPa)	135.7	
ELEMENTOS AUXILIARES	PLATOS, CONDENSADOR, REHERVIDOR			
CONDICIONES DE PROCESO - ALIMENTACIÓN				
TEMPERATURA (°C)	50			
PRESIÓN ABSOLUTA(kPa)	122			
FLUJO (KMOL/H)	71.32			
PLATOS				
NUMERO DE PLATOS	16	PLATO DE ALIMENTACIÓN	6	
TIPO DE PLATOS	SIEVE	DIAMETRO DE PLATO (m)	0.4374	
ESPACIADO ENTRE PLATOS (m)	0.55	VOLUMEN ENTRE PLATOS (m3)	8.75x10 ²	
REHERVIDOR-CONDENSADOR				
	REHERVIDOR		CONDENSADOR	
TIPO	REGULAR	TIPO	TOTAL	
PRESIÓN ABSOLUTA (kPa)	135.7	PRESIÓN ABSOLUTA (kPa)	101.3	
TEMPERATURA (°C)	175.8	TEMPERATURA (°C)	79.42	
DUTY (kJ/h)	3.23x10 ⁶	DUTY (kJ/h)	2.55x10 ⁶	

Tabla 25: Hoja de especificaciones de K2: Torre de destilación etanol - agua.

UNIDAD	K2	HOJA DE ESPECIFICACIONES	FECHA: JUNIO 2015	
EQUIPO	TORRE DE DESTILACIÓN ETANOL/AGUA			
DIMENSIONES	DIÁMETRO (m)	0.816	ALTURA (m)	16.5
	ORIENTACIÓN	VERTICAL	VOLUMEN (m3)	8.62
MATERIAL	ACERO AL CARBÓN 1040			
PRODUCTOS DESTILADO	ETANOL/AGUA	PRODUCTOS FONDOS	AGUA	
TEMPERATURA DESTILADO (°C)	79	TEMPERATURA FONDOS (°C)	93	
PRESIÓN ABSOLUTA DESTILADO (kPa)	66	PRESIÓN ABSOLUTA FONDOS (kPa)	101.3	
ELEMENTOS AUXILIARES	PLATOS, CONDENSADOR, REHERVIDOR			
CONDICIONES DE PROCESO - ALIMENTACIÓN				
TEMPERATURA (°C)	79.42			
PRESIÓN ABSOLUTA (kPa)	101.3			
FLUJO (KMOL/H)	57.65			
PLATOS				
NUMERO DE PLATOS	30	PLATO DE ALIMENTACIÓN	21	
TIPO DE PLATOS	SIEVE	DIAMETRO DE PLATO (m)	0.80	
ESPACIADO ENTRE PLATOS (m)	0.55	VOLUMEN ENTRE PLATOS (m3)	0.3	
REHERVIDOR-CONDENSADOR				
	REHERVIDOR		CONDENSADOR	
TIPO	REGULAR	TIPO	TOTAL	
PRESIÓN ABSOLUTA (kPa)	101.3	PRESIÓN ABSOLUTA (kPa)	66	
TEMPERATURA (°C)	99.93	TEMPERATURA (°C)	67.64	
DUTY (kJ/h)	5.80x10 ⁶	DUTY (kJ/h)	5.84x10 ⁶	

Tabla 26: Hoja de especificaciones de K3: Torre de destilación LE - AL.

UNIDAD	K3	HOJA DE ESPECIFICACIONES	FECHA: JUNIO 2015	
EQUIPO	TORRE DE DESTILACIÓN LE/AL			
DIMENSIONES	DIÁMETRO (m)	0.29	ALTURA (m)	8.5
	ORIENTACIÓN	VERTICAL	VOLUMEN (m3)	0.5615
MATERIAL	ACERO AL CARBÓN 1040			
PRODUCTOS DESTILADO	LE	PRODUCTOS FONDOS	AL	
TEMPERATURA DESTILADO (°C)	140.4	TEMPERATURA FONDOS (°C)	216.5	
PRESIÓN ABSOLUTA DESTILADO (kPa)	66	PRESIÓN ABSOLUTA FONDOS (kPa)	101.3	
ELEMENTOS AUXILIARES	PLATOS, CONDENSADOR, REHERVIDOR			
CONDICIONES DE PROCESO - ALIMENTACIÓN				
TEMPERATURA (°C)	175.8			
PRESIÓN ABSOLUTA (kPa)	135.7			
FLUJO (KMOL/H)	13.67			
PLATOS				
NUMERO DE PLATOS	17	PLATO DE ALIMENTACIÓN	8	
TIPO DE PLATOS	SIEVE	DIAMETRO DE PLATO (m)	0.2774	
ESPACIADO ENTRE PLATOS (m)	0.50	VOLUMEN ENTRE PLATOS (m3)	3.30x10 ²	
REHERVIDOR-CONDENSADOR				
	REHERVIDOR		CONDENSADOR	
TIPO	REGULAR	TIPO	TOTAL	
PRESIÓN ABSOLUTA (kPa)	101.3	PRESIÓN ABSOLUTA (kPa)	66	
TEMPERATURA (°C)	216.6	TEMPERATURA (°C)	140.4	
DUTY (kJ/h)	5.56x10 ⁵	DUTY (kJ/h)	6.15x10 ⁵	

7.5 Diagramas de proceso

En la sección presente se ilustran los diferentes diagramas de proceso del caso base para el proceso de producción de LE.

7.5.1 Diagrama de entradas y salidas

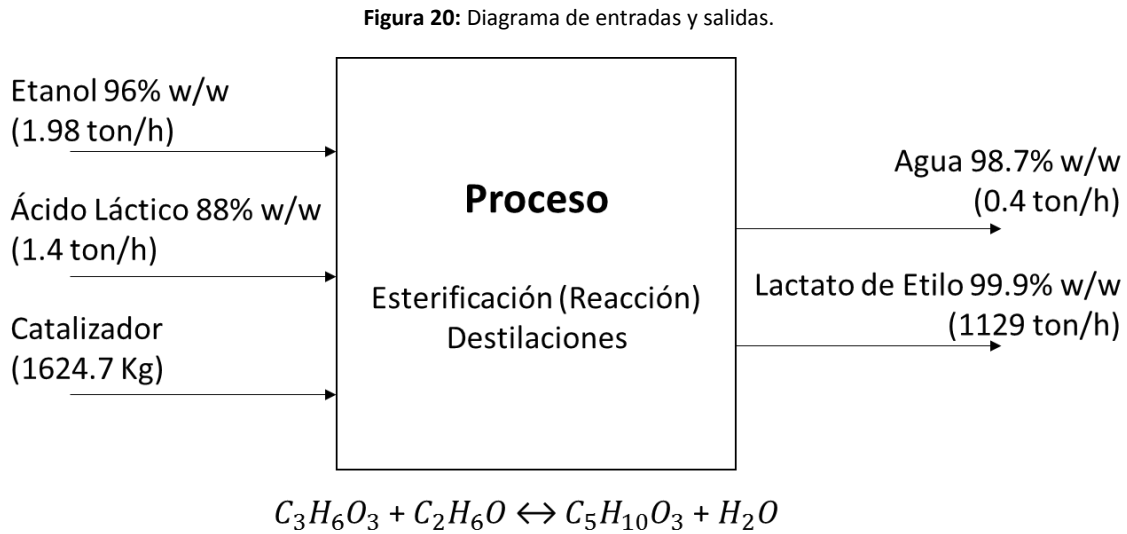
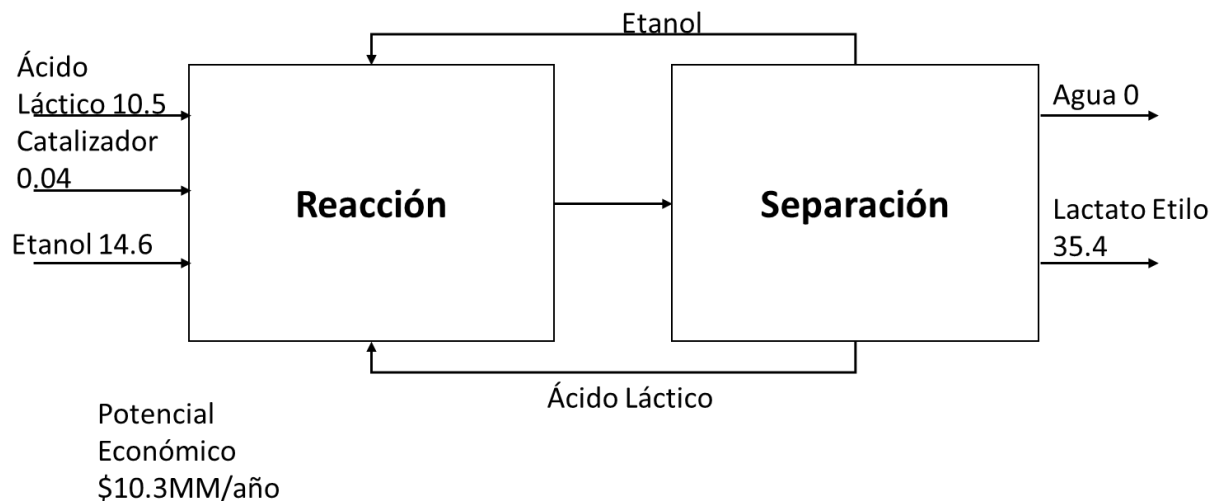
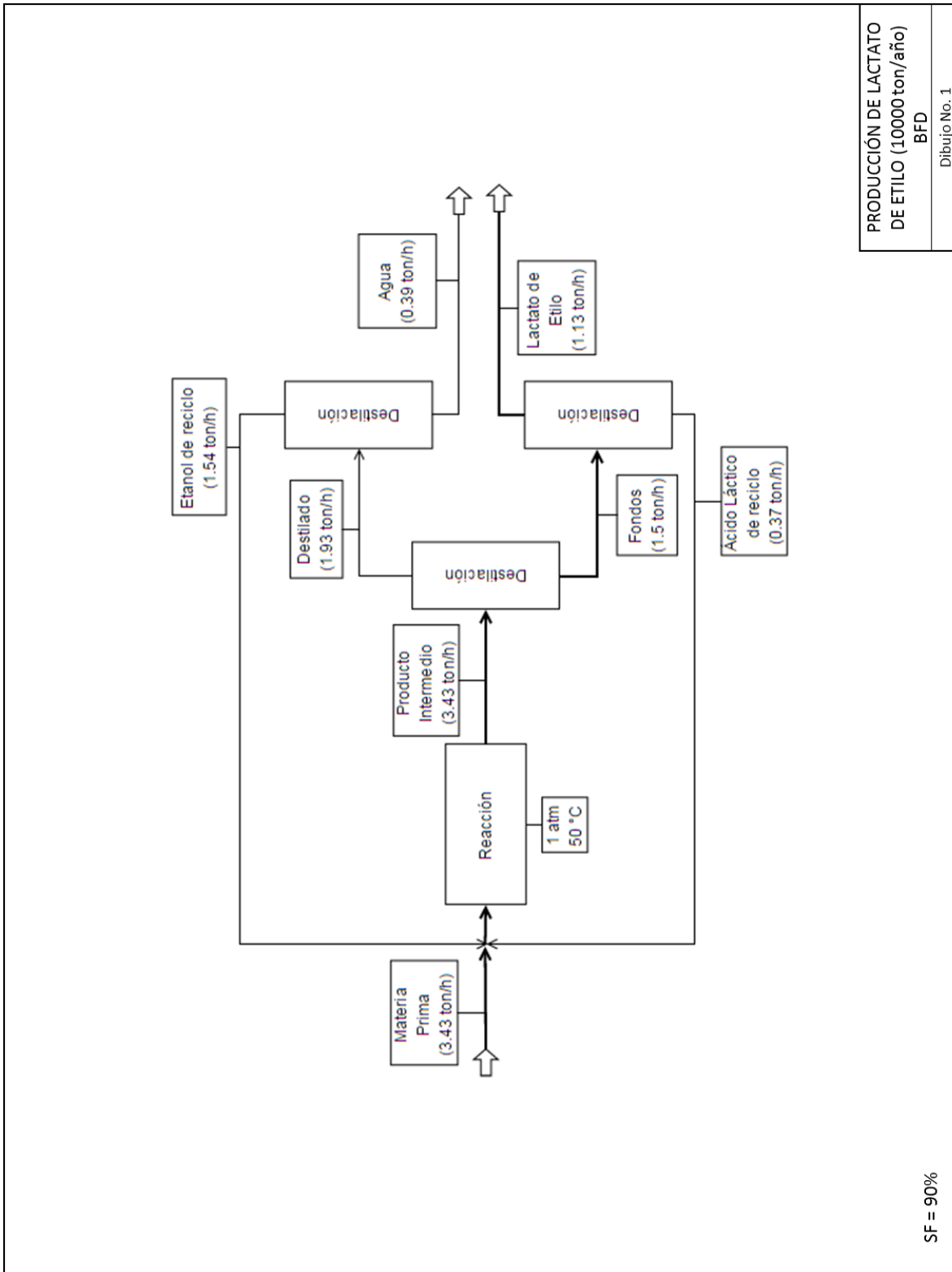


Figura 21: Margen de contribución del proceso en \$MM/año.



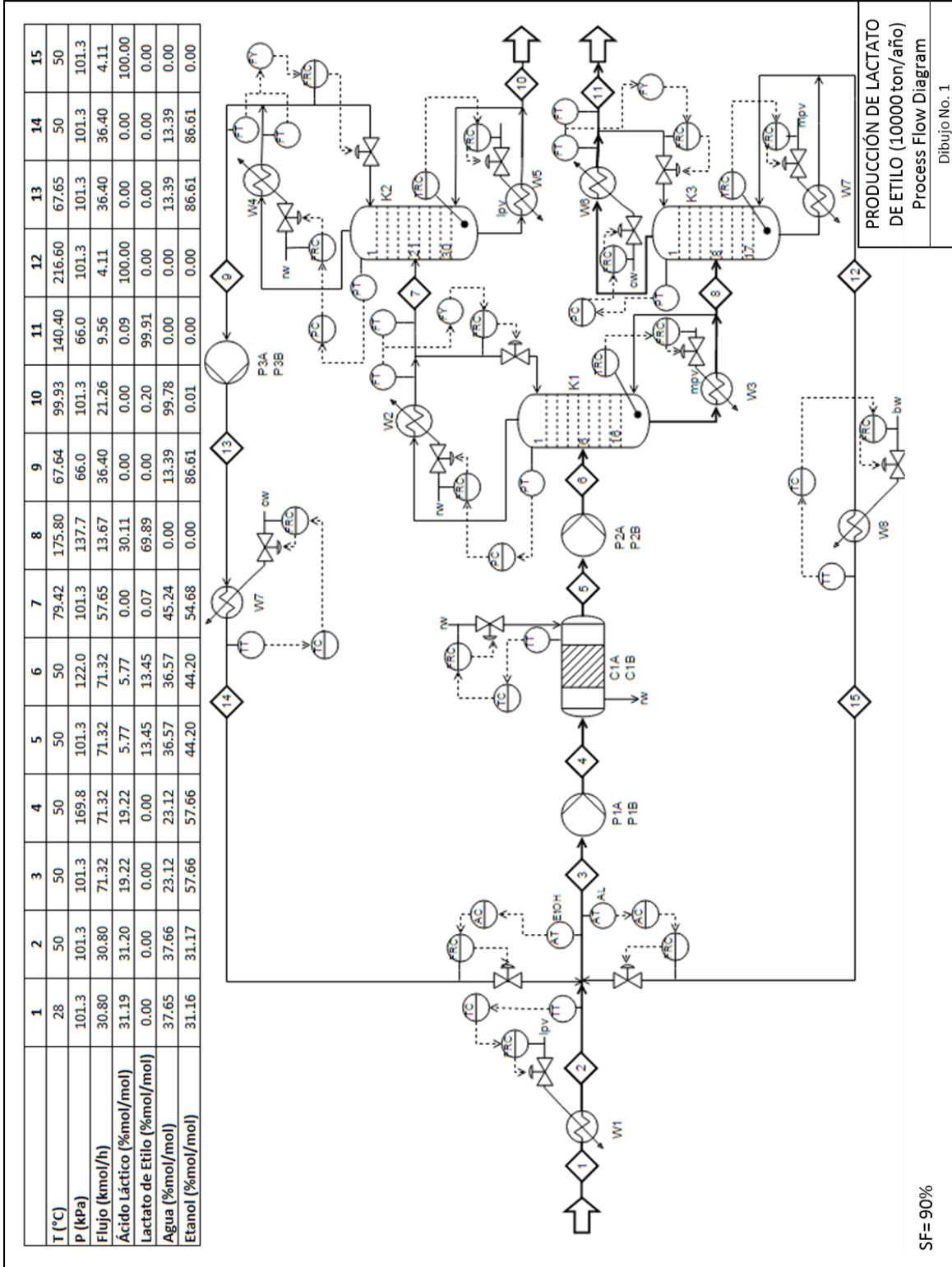
7.5.2 Diagrama de Bloques



PRODUCCIÓN DE LACTATO DE ETILO (10000 ton/año)
BFD
Dibujo No. 1

SF = 90%

7.5.3 Diagrama de flujo de proceso (PFD) del caso base



8. OPTIMIZACIÓN

8.1 Análisis de las condiciones de reacción

Con el fin de determinar condiciones óptimas en la reacción química, se analizaron diferentes factores que tienen un efecto directo sobre el fenómeno. Para ello, se utilizó el software Polymath 6.1, en donde se evidenció el comportamiento de la reacción química, variando las condiciones del proceso.

8.1.1 Factor de dilución del ácido láctico

La Tabla 27 muestra la conversión de equilibrio para diferentes mezclas de AL y EtOH. Se utilizaron diferentes concentraciones de AL en solución acuosa (20-90%) y diferentes relaciones molares de EtOH y AL en la mezcla (1:1 a 5:1). La conversión fue evaluada con una temperatura de 60°C.

Tabla 27: Conversión de AL en la reacción con diferentes concentraciones másicas de AL y relaciones molares por exceso de EtOH.

% AL	[EtOH]/[AL]			
	1:1	2:1	3:1	5:1
20	0.1018	0.185	0.2736	0.3856
40	0.2059	0.3439	0.4654	0.5925
60	0.3169	0.4886	0.6141	0.7259
80	0.4419	0.6265	0.7364	0.8204
90	0.5133	0.6947	0.7906	0.8583

Los resultados muestran que la conversión de equilibrio del AL aumenta con el exceso de EtOH en la mezcla, resultado esperado ya que el reactivo en exceso desplaza el equilibrio químico de la reacción. De igual manera, una menor concentración de AL en solución acuosa contiene mayor cantidad de agua, desplazando el equilibrio químico hacia la hidrólisis del LE. Se define utilizar una concentración de AL del 85%, que es una concentración común encontrada a la venta a nivel industrial, y según las consideraciones del modelo de simplificación de oligómeros, a esta concentración y con un exceso de 3:1 de EtOH, su concentración sería despreciable. La Figura 22 ilustra los datos obtenidos.

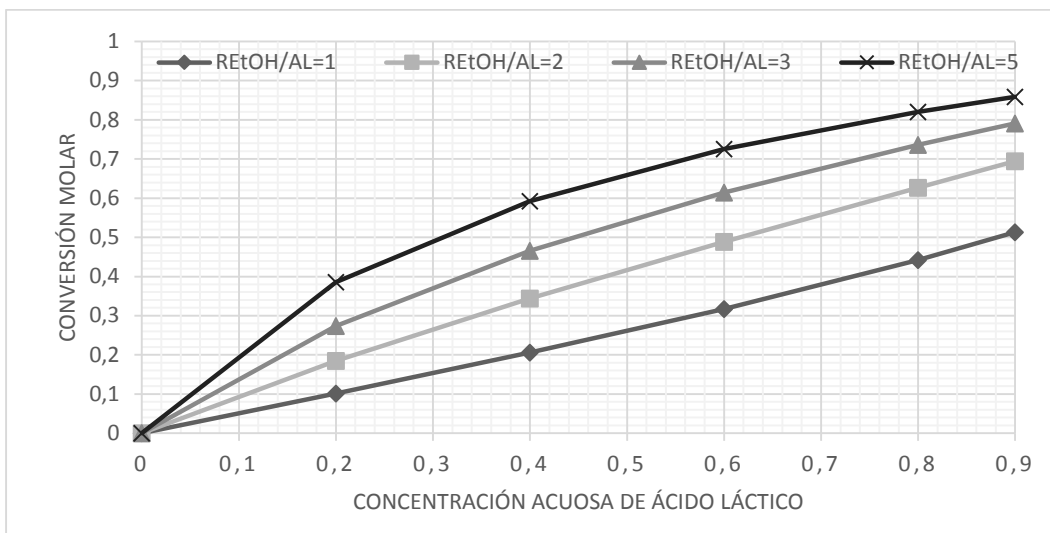


Figura 22: Conversión molar de AL en la reacción respecto a la concentración de la solución acuosa de AL.

8.1.2 Exceso de EtOH en la reacción

Para este trabajo, se define utilizar un exceso de EtOH de 3:1. El modelo planteado, muestra que a un mayor exceso de EtOH, hay una mayor conversión y mayor velocidad de reacción. Sin embargo, diversos autores reportan que el cambio en la conversión de la reacción no es significativo cuando el exceso de EtOH es mayor a 3 (Delgado, Sanz, & Beltrán, 2006). Esto se debe a que el modelo cinético de la reacción comienza a tener un cambio considerable cuando el exceso de EtOH es superior a 4 (Troupe & Dimilla, 1957). A la fecha de este trabajo, no se encontraron reportes en la literatura de la cinética de la reacción con un exceso de EtOH superior a 4.

8.1.3 Efecto de la temperatura en la reacción

Se evaluó el efecto que tiene la temperatura sobre la conversión del AL. El análisis se hizo con una mezcla de 85% de AL con un exceso de EtOH de 3:1 y 5:1. Aunque el exceso de EtOH por encima de 3 afecta el modelo cinético, las comparaciones con excesos superiores se hicieron con el fin de analizar el efecto de la temperatura sobre la reacción.

Tabla 28: Relación entre la temperatura y la conversión de AL para [EtOH]/AL = 3 y 5.

Temperatura (°C)	Exceso 3:1	Exceso 5:1
60	0.7066	0.7925
70	0.7277	0.8101
80	0.7478	0.8261
90	0.7641	0.8401

La Figura 23 muestra cómo la temperatura incide linealmente en la conversión del reactivo límite. Sin embargo, se evidencia que la variación en la conversión no es considerable, además de que se incrementan los costos de separación. La temperatura se evaluó entre 50°C y con un máximo de 110°C para evitar la degradación del catalizador Amberlyst 15®, como se reporta en su ficha técnica.

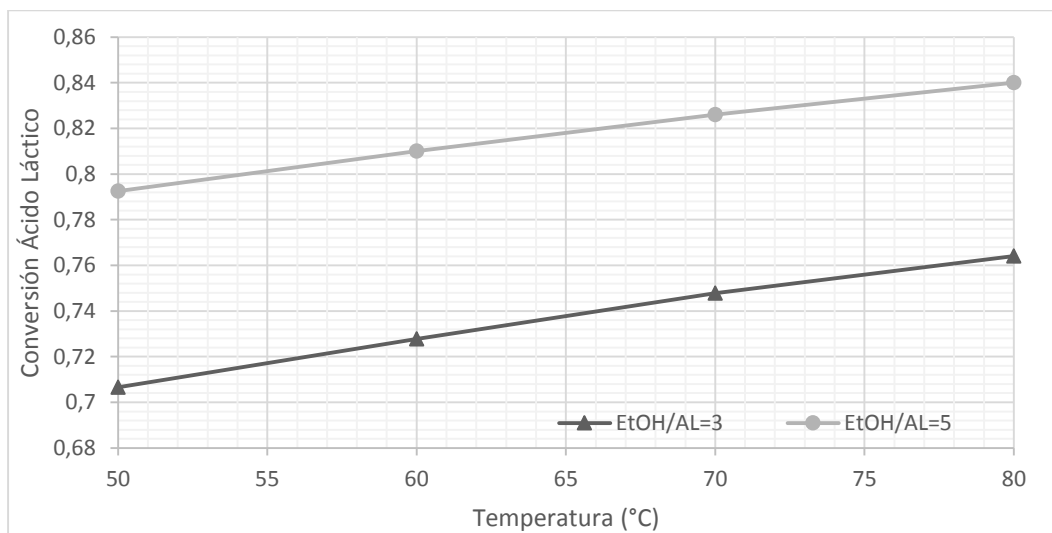


Figura 23: Efecto de la temperatura sobre la conversión de equilibrio en el reactor para una solución del 85% de AL y REtOH/AL = 3 y 5.

La Figura 24 muestra cómo la temperatura incide en la velocidad de la reacción de esterificación.

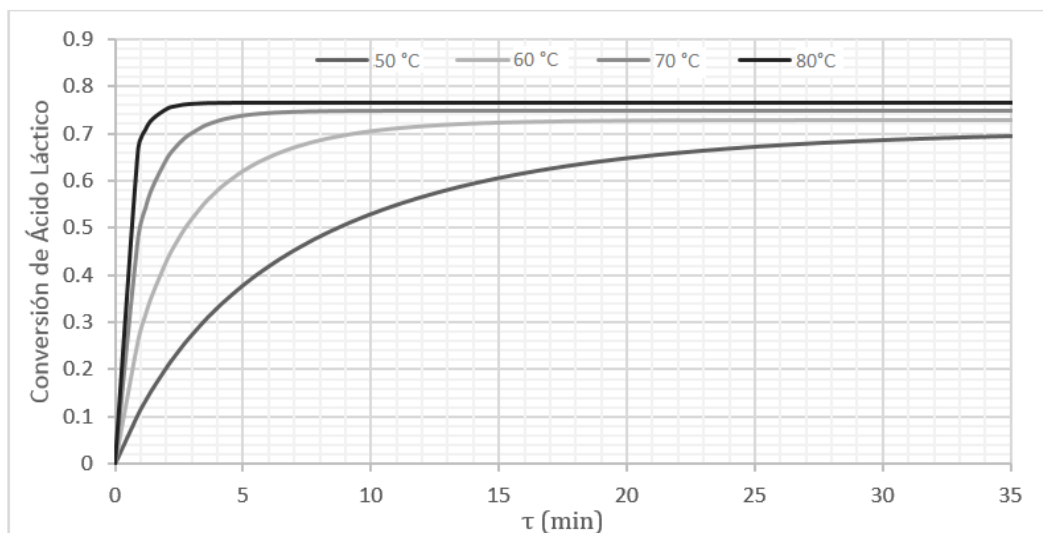


Figura 24: Cinética de la reacción y tiempo espacial en reactor a diferentes temperaturas (50-80°C).

Con base en el análisis anterior, se puede determinar que la temperatura tiene un mayor impacto sobre la cinética de reacción que sobre la conversión del AL.

8.1.4 Condiciones de la reacción y masa del catalizador requerida

La masa de catalizador requerida fue determinada con la ecuación integral derivada de la ecuación de diseño para el reactor PFR. Con fines prácticos, se ingresó la conversión en el equilibrio para calcular la masa requerida de catalizador. Se analizó la variación de este requerimiento con la variación de la temperatura en el proceso.

La masa requerida de catalizador en la reacción respecto a la temperatura del medio fue de 1624.699 kg a 50°C.

En la Figura 25 se ilustran los resultados obtenidos al variar la temperatura para obtener el requerimiento másico de catalizador.

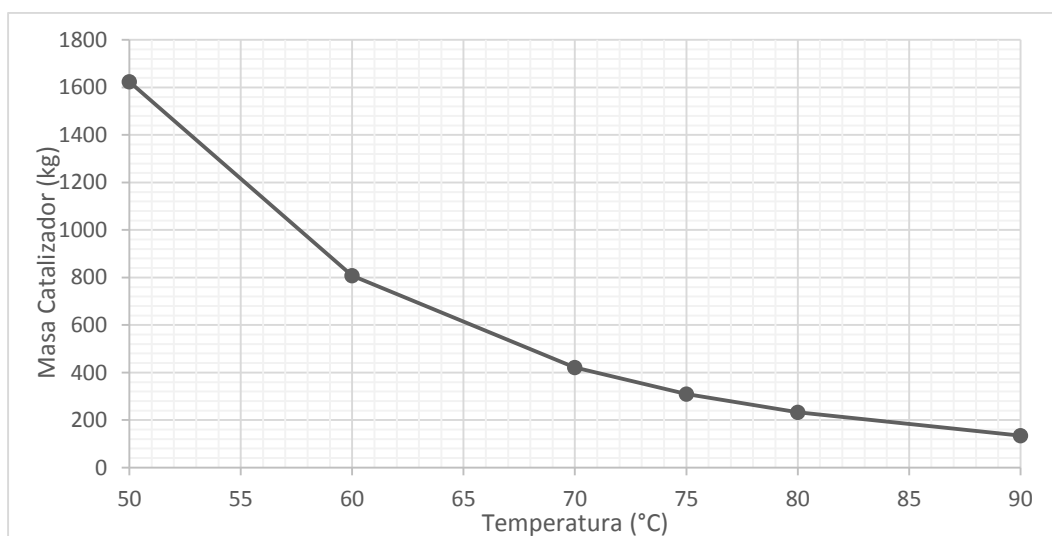


Figura 25: Masa requerida de catalizador respecto a la temperatura de reacción.

Los resultados del análisis muestran el importante efecto que tiene la temperatura en la reacción química, principalmente en la velocidad de la reacción. Esta permite disminuir la cantidad de catalizador requerida en el proceso, disminuyendo sus costos asociados, y a su vez disminuyendo el volumen de reacción requeridos y el costo de capital asociado al reactor. Sin embargo, se deben tener presentes las restricciones del proceso. El límite superior del LHSV en el proceso se encuentra a una temperatura aproximada de 66°C, y por lo tanto, esta es la temperatura máxima que se utilizará para la reacción química. Se define utilizar esta temperatura para optimizar los costos asociados a la reacción y al consumo de energía.

8.2 Diseño del reactor optimizado

Con base en las nuevas condiciones de reacción determinadas, se procede a diseñar el nuevo reactor químico. Los cálculos asociados a las dimensiones y condiciones de reacción se hicieron con las mismas ecuaciones presentadas en el caso base.

La Tabla 29 muestra los parámetros de diseño y operación del reactor después de analizar las variables para optimizar la reacción química.

Tabla 29: Parámetros de diseño y operación del reactor del caso optimizado.

Variable	Magnitud	Descripción
D_p [mm]	0.5	Diámetro de partícula Amberlyst 15
ϵ	0.36	Porosidad del catalizador
M [Pa-s]	0.004	Viscosidad promedio de la mezcla
P [kg/m ³]	946	Densidad promedio de la mezcla
Q [L/min]	61.667	Caudal del reactor
A [cm ²]	15.7	Área transversal de cada tubo
D [m]	0.67	Diámetro del reactor
V [m ³]	1.22	Volumen del reactor
L [m]	4.87	Longitud de los tubos del reactor
N_t	160	Número de tubos
T [min]	8	Tiempo espacial
ΔP [kPa]	122	Caída de presión
Re	1.42	Número de Reynolds modificado
$LHSV$ [h ⁻¹]	5	Velocidad espacial horaria del líquido
T [°C]	66	Temperatura del sistema

8.3 Integración energética

El caso base de la planta de proceso posee tres equipos para intercambiar calor entre las corrientes y servicios industriales (agua de enfriamiento y vapor). Ahora bien, en vez de utilizar intercambiadores de calor independientes para calentar la corriente de entrada y enfriar la corriente de los fondos, podría pensarse en mezclar las corrientes para que la corriente mezclada resultante tenga una temperatura intermedia. Sin embargo, la mezcla directa de diferentes corrientes con grandes diferencias de temperatura, en donde la temperatura de la corriente caliente supera en más de 100°C el punto de burbuja de la corriente de entrada no es recomendable, ya que se corre el riesgo de producir una nueva corriente bifásica. Adicionalmente, en su trabajo, (Sama, 1995) lista diferentes puntos para tener presente en el diseño de procesos industriales, basado en limitaciones de la segunda ley de la termodinámica. Entre estos puntos, se encuentra una limitante al mezclar corrientes

con grandes diferencias de temperatura y presión, puesto que se produciría una pérdida de exergía considerable.

Es posible pensar en que estas dos corrientes pueden intercambiar su calor dentro de un intercambiador de calor intermedio antes de entrar en la operación de mezclado, buscando igualar sus temperaturas de salida.

Ecuación 8-2

$$\dot{m}_1 * C_{P1} * (T_{in1} - T_{out1}) = -\dot{m}_{12} * C_{p12} * (T_{in12} - T_{out12})$$

Ecuación 8-3

$$T_{out1} = T_{out12}$$

Resolviendo el proceso iterativo para igualar las temperaturas de salidas de ambas corrientes, se determina que ésta es de 66.35°C. Una temperatura de salida a esta temperatura es apenas 0.35°C por encima de la temperatura de reacción requerida en el proceso. Integrar energéticamente estas dos corrientes elimina por completo la necesidad de intercambiadores independientes para calentar o enfriar corrientes.

8.3.1 Diseño del intercambiador de calor

Con la temperatura de las corrientes de salida conocidas y utilizando el coeficiente de intercambio de calor de $100 \frac{BTU}{hft^2^{\circ}F}$ con base en las heurísticas de Couper, et al. (Couper, Penney, & Fair, 1988), se procede a calcular el área requerida de intercambio de calor. La Figura 25 muestra el perfil de temperaturas de las corrientes en el intercambiador.

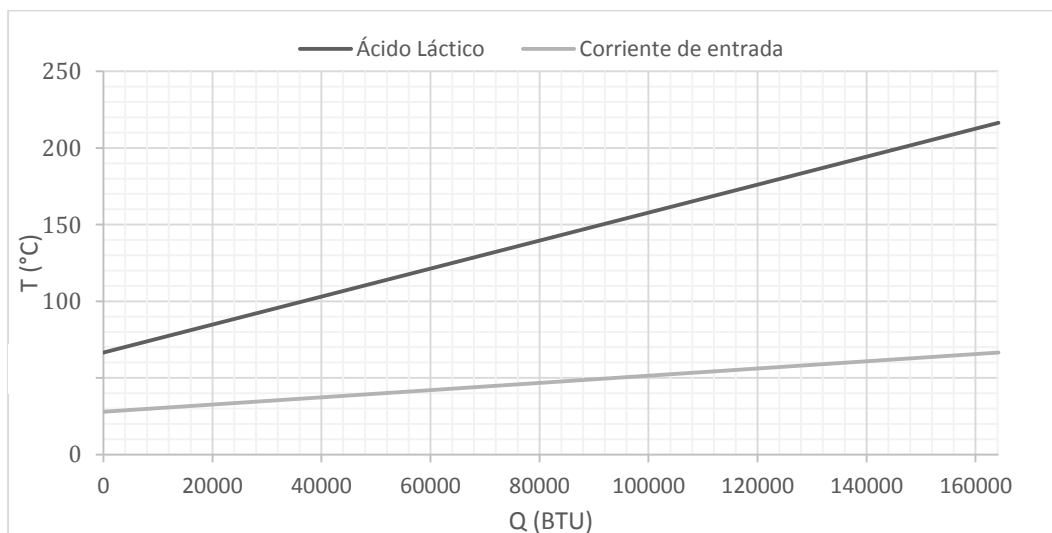


Figura 26: Perfil de temperaturas de las corrientes en el intercambiador de calor del caso optimizado.

En la Figura 27 y Tabla 30 se muestran el esquema y los parámetros de diseño para el intercambiador de calor del caso optimizado, respectivamente.

Figura 27: Esquema del intercambiador de calor del caso optimizado.

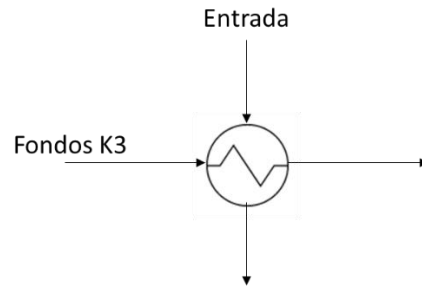


Tabla 30: Parámetros de diseño del intercambiador de calor del caso optimizado.

Corriente	Fondos K3	Entrada
\dot{m} [kg/h]	368.51	1518.72
C_p [kJ/kg°C]	3.13	2.97
$\dot{m} C_p$ [kJ/°C]	1153.95	4517.73
T_{in} [°C]	216.50	28.00
T_{out} [°C]	66.35	66.35
ΔT_{ml} [°C]	81.91	
Q [kJ/h]	173263.49	
U [W/m ² K]	567.90	
f	0.85	
A [ft ²]	13.10	

Tomando como base el área de intercambio de calor requerida, se define entonces diseñar un intercambiador de tubos concéntricos para esta operación.

8.3.2 Dimensiones del intercambiador de calor

Las dimensiones de los intercambiadores de calor se determinaron tomando como base las dimensiones de los tubos estándar para intercambiadores de tubos concéntricos reportados por (Guy, 2011).

La selección de los tubos fue realizada buscando estándares de tubos que permitieran tener el área de transferencia de calor requerida y un régimen de flujo turbulento en las corrientes.

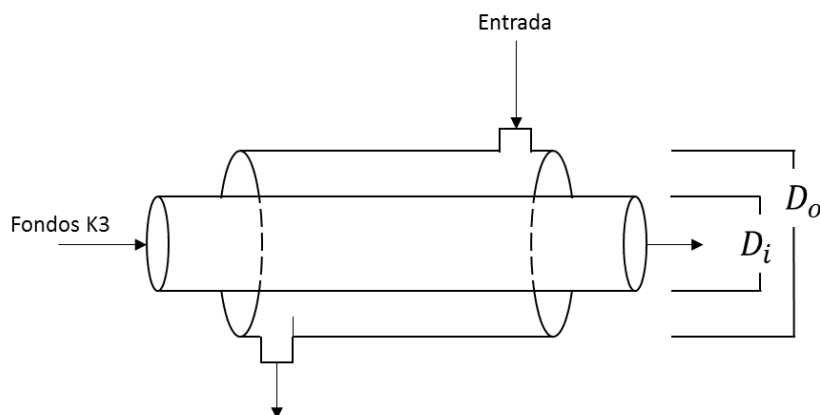
El área de transferencia de calor en el intercambiador equivale al área del exterior del tubo interno de la estructura (Shah & Sekulic, 2003).

Ecuación 8-4

$$At = \pi * D_o * L$$

En la Figura 28 se muestra el esquema del intercambiador de calor del caso optimizado con sus dimensiones y sentidos de los flujos.

Figura 28: Esquema del intercambiador de calor del caso optimizado.



El régimen de flujo fue determinado utilizando el número de Reynolds el cual es un número adimensional que relaciona las propiedades físicas del fluido, su velocidad y la geometría del ducto por el que fluye. Un flujo cuyo número de Reynolds es superior a 2000 se considera de régimen turbulento (Bergman, Incropera, & Lavine, 2011).

El régimen de flujo fue determinado utilizando el número de Reynolds.

Ecuación 8-5

$$Re = \frac{De * V * \rho}{\mu}$$

Re = Número de Reynolds.

De = Diámetro del ducto.

V = Velocidad del líquido.

El diámetro del ducto en el tubo interno equivale al diámetro interno de éste:

Ecuación 8-6

$$D_e = D_i$$

El diámetro interno de flujo del tubo externo equivale a la diferencia entre el diámetro interno del tubo externo y el diámetro externo del tubo interno:

Ecuación 8-7

$$D_e = D_1 - D_0$$

Donde:

D_i : Diámetro interno del tubo interno.

D_o : Diámetro externo del tubo interno.

D_1 : Diámetro interno del tubo externo.

La velocidad de flujo fue determinada utilizando la relación entre el flujo másico de cada corriente por los tubos y el producto de la densidad de la corriente y el área transversal de flujo:

Ecuación 8-8

$$V = \frac{\dot{m}}{(\rho * A_f)}$$

Donde:

\dot{m} : Flujo másico de la corriente.

A_f : Área transversal de flujo.

A continuación se muestra las ecuaciones de cálculo para el área transversal del flujo de los tubos cilíndricos:

Ecuación 8-9

$$A_{f1} = \frac{\pi * D_1^2}{4}$$

Ecuación 8-10

$$A_{f0} = \frac{\pi * (D_1^2 - D_0^2)}{4}$$

Donde:

A_{f1} : Área transversal de flujo del tubo interno

A_{f0} : Área transversal de flujo del tubo externo

A través de los tubos internos de un intercambiador deberá fluir las corriente corrosiva, de agua de enfriamiento, corriente caliente, y vapor (Serth, 2007). Este fue el criterio para determinar qué corriente fluiría a través de qué tubo. Dentro del tubo fluiría la corriente de AL, y la corriente de entrada a través del ánulo.

En la Tabla 31 se muestra las dimensiones del intercambiador y datos de las corrientes.

Tabla 31: Dimensiones del intercambiador de calor.

Longitud [ft]	14.5
D_i [ft]	3.284
D_o [ft]	3.5
D₁ [ft]	5.305
D₂ [ft]	5.563
A [ft²]	13.286
Re interno	3398
Re externo	4367

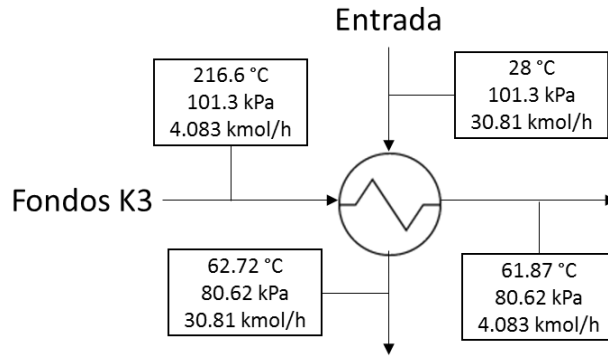
Los resultados del diseño muestran que los flujos de las corrientes son de régimen turbulento, permitiendo así un intercambio de calor adecuado.

8.3.3 Simulación del intercambiador de calor

Inicialmente se definió las entradas del intercambiador de calor de tubos concéntricos, la corriente fría, que es el alimento fresco al proceso a 28°C y la corriente caliente a 216.6°C que es la recirculación del AL proveniente de la torre de destilación LE – AL. A la salida del intercambiador salen las dos mismas corrientes de la entrada pero a una temperatura más cercana a la requerida para el modelo optimizado.

La Figura 29 proporciona información de temperaturas, presiones y flujos molares de las corrientes a la entrada y salida del intercambiador de calor.

Figura 29: Condiciones de entrada y salida en el intercambiador de calor del caso optimizado.

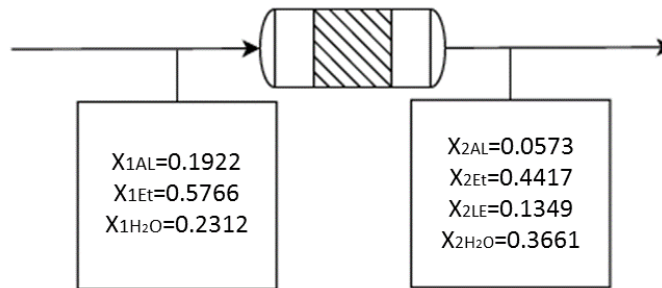


8.3.4 Simulación reactor de Flujo Pistón (PFR)

Para llevar a cabo la simulación del reactor se le proporcionó al software Aspen HYSYS la misma información que en el caso base, con la diferencia que se toman los datos de diseño del reactor a 65°C.

Los resultados de las composiciones molares a la entrada y salida del reactor a se reportan en la Figura 30.

Figura 30: Resultados simulación del reactor - caso optimizado.



De acuerdo con los resultados se calculó la conversión dentro del reactor, tomando como referencia la fracción molar a la entrada y a la salida del AL.

Ecuación 8-11

$$X_{eq} = \frac{X_0 - X_1}{X_0} = \frac{0.1922 - 0.0573}{0.1922} = 0.7019$$

Esto quiere decir que la conversión alcanzada por el sistema del AL, como reactivo límite, en LE es de 70.19%.

La salida del reactor contiene 5.73% mol de AL, 13.49% mol de LE, 36.61% mol de agua y 44.17% mol de EtOH. Esta corriente fue la alimentación de la primera torre de destilación multicomponentes para separar EtOH/agua por el destilado y AL/LE por los fondos.

8.3.5 Simulación de separación de componentes

8.3.5.1 Torre separación multicomponentes

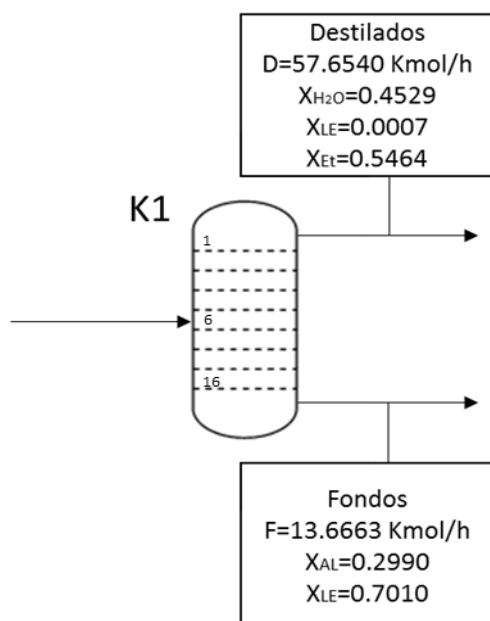
En la Tabla 32 se presentan los datos de diseño de la torre de separación multicomponentes para el caso optimizado arrojado por Aspen HYSYS v 8.6.

Tabla 32: Parámetros de diseño de la torre multicomponentes – caso optimizado.

Platos	
Número mínimo de platos	4.922
Número real de platos	15.191
Etapa de alimentación óptima	5.727
Temperaturas	
Condensador [°C]	352.58
Rehervidor [°C]	449.15
Flujos	
Vapor del destilado [kgmol/h]	63.708
Líquido del destilado [kgmol/h]	6.054
Vapor de los fondos [kgmol/h]	63.708
Vapor del líquido [kgmol/h]	77.374
Carga térmica condensador [kJ/h]	-2520218.687
Carga térmica rehervidor [kJ/h]	3042885.789

Con los resultados obtenidos del diseño de la torre se procedió a simular la torre multicomponentes, dando como resultado una buena separación de los componentes en la corriente del destilado y de los fondos. Esto se puede evidenciar en la Figura 31:

Figura 31: Resultados de la separación en la torre multicomponentes – caso optimizado.



8.3.5.2 Torre separación LE – AL

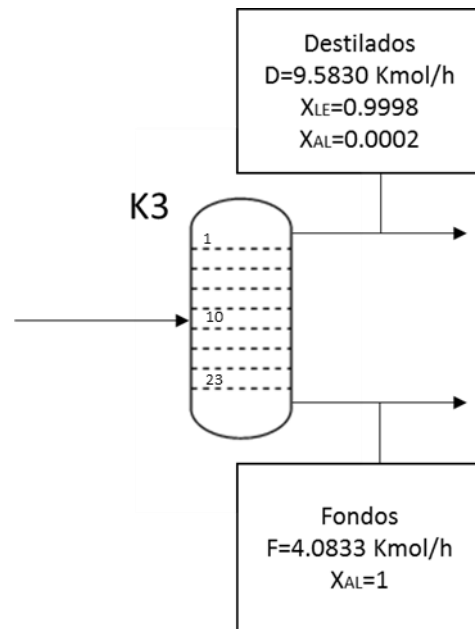
En la Tabla 33 se presentan los datos de diseño de la torre de separación de LE – AL para el caso optimizado arrojado por Aspen Hysys v8.6.

Tabla 33: Parámetros de diseño de la torre LE – AL: caso optimizado.

Platos	
Número mínimo de platos	8.917
Número real de platos	22.346
Etapa de alimentación óptima	9.232
Temperaturas	
Condensador [°C]	140.3
Rehervidor [°C]	216.6
Flujos	
Vapor del destilado [kgmol/h]	12.559
Líquido del destilado [kgmol/h]	2.976
Vapor de los fondos [kgmol/h]	12.559
Vapor del líquido [kgmol/h]	16.646
Carga térmica condensador [kJ/h]	-608765.338
Carga térmica rehervidor [kJ/h]	547710.393

Con los resultados obtenidos del diseño de la torre se procedió a simular la torre de LE – AL, dando como resultado una buena separación de los componentes en la corriente del destilado y de los fondos, puesto que la recuperación del LE en la corriente del destilado fue del 99.98%. Esto se evidencia en la Figura 32:

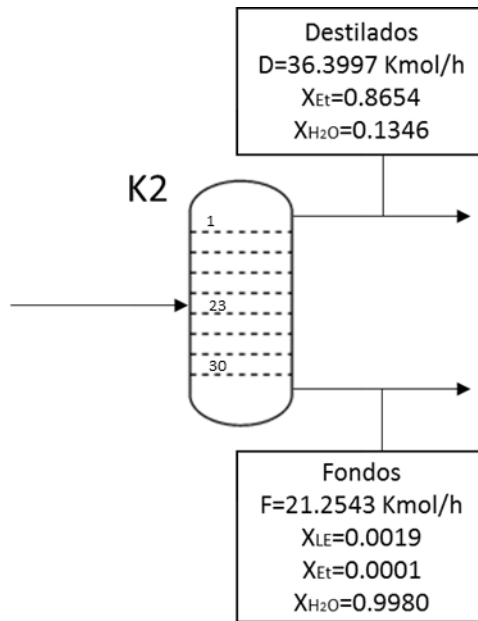
Figura 32: Resultados de la simulación de la torre LE – AL: caso optimizado.



8.3.5.3 Torre separación etanol – agua

La simulación de esta torre se realizó de la misma manera que el caso base. Los resultados fueron los esperados, se obtuvo una recuperación de EtOH del 99.80%, como se evidencia en la Figura 33:

Figura 33: Resultados de la simulación de la torre de separación EtOH – Agua: caso optimizado.



8.3.6 Simulación completa del modelo optimizado

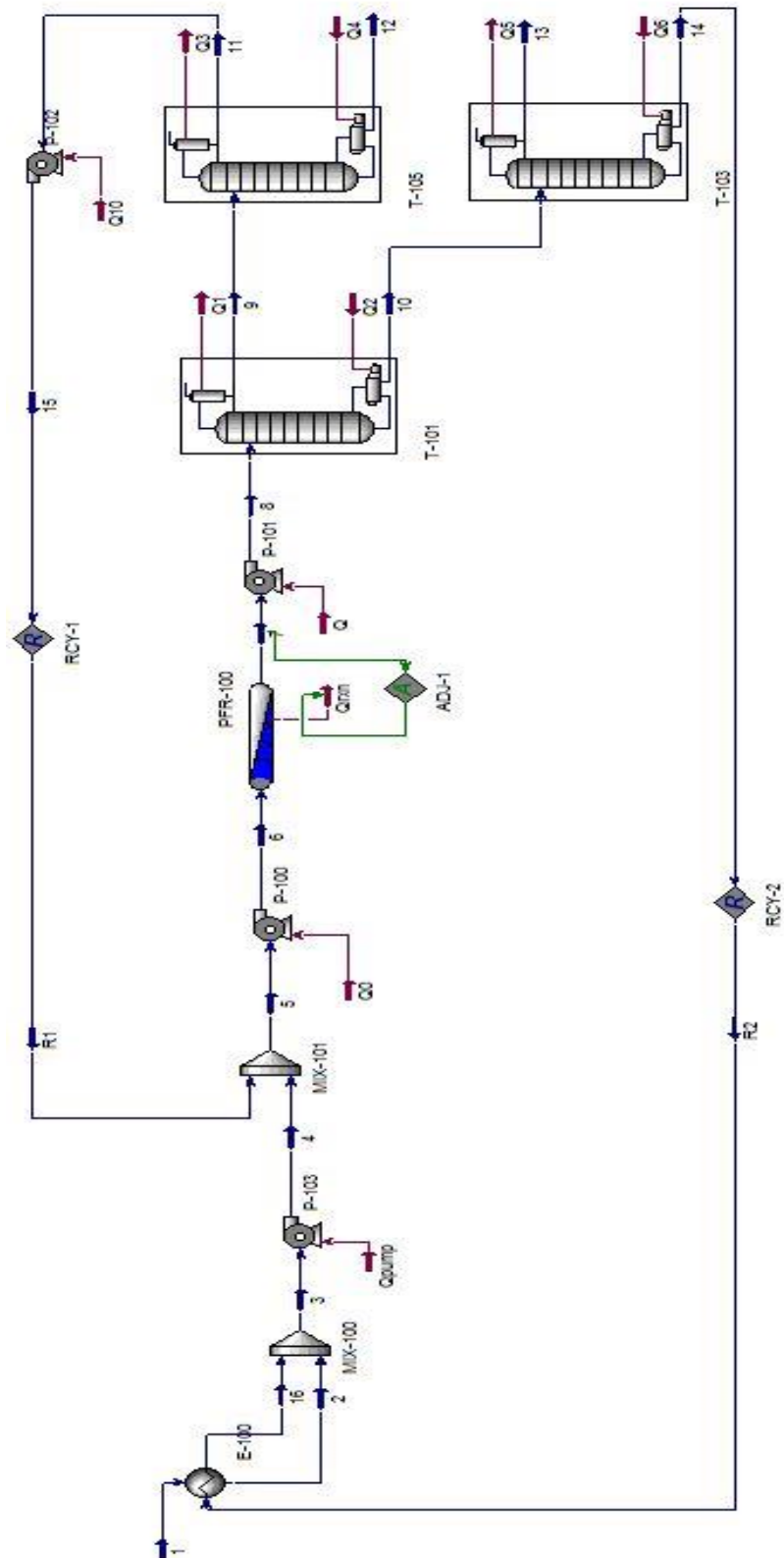
Finalizando el diseño y la simulación del intercambiador de calor, el reactor y las tres torres de separación se procedió a conectar todas las etapas del proceso añadiendo cuatro bombas necesarias para ajustar presiones a las que deben estar las corrientes en cada fase del modelo, sus especificaciones se muestran en la Tabla 34:

Tabla 34: Especificaciones de diseño de las bombas usadas en el caso optimizado.

Bomba	P1A/B	P2A/B	P3A/B	P4A/B
Densidad [kg/m ³]	768.35	870.7	1017.68	984.38
Flujo [kg/h]	1539.78	3426.79	1518.72	368.51
ΔP [bar]	0.35	0.21	0.62	0.62
Δh [m]	4.68	2.46	6.21	6.42
Caudal [m ³ /h]	2	3.94	1.49	0.37
Potencia [HP]	0.038	0.036	0.05	0.013
Tipo	Bomba Pistón			

Adicionalmente fue necesario incorporar elementos necesarios para el reciclo de componentes que pueden ser utilizados en una etapa anterior como el AL y el EtOH.

Figura 34: Diagrama de simulación del Caso Optimizado en Aspen HYSYS.



8.4 Especificaciones de los equipos del caso optimizado

Tabla 35: Hoja de especificaciones de C1 A/B: Reactor del caso optimizado.

UNIDAD	C1A/C1B	HOJA DE ESPECIFICACIONES	FECHA: JUNIO 2015	
EQUIPO	REACTOR DE FLUJO PISTÓN CON LECHO FIJO			
DIMENSIONES	DIÁMETRO (m)	0.67	LONGITUD (m)	4.87
	ORIENTACIÓN	HORIZONTAL	ESPELOR LÁMINA (in)	1/4
	VOLUMEN (m3)	1.72	VOLUMEN REACCIÓN (m3)	1.22
MATERIAL	ACERO AL CARBÓN 1040			
CAPACIDAD PRODUCCIÓN	10000 TON/AÑO			
TEMPERATURA OPERACIÓN (°C)	65	CAIDA DE PRESIÓN (kPa)	122	
PRESIÓN ABSOLUTA OPERACIÓN (kPa)	101.3	CONVERSIÓN (%)	70.2	
ELEMENTOS AUXILIARES	TUBOS PARA EL EMPAQUE DEL CATALIZADOR			
CONDICIONES DE PROCESO - MATERIAS PRIMAS				
ETANOL		CONCENTRACIÓN MÁXIMA 96% PESO		
ÁCIDO LÁCTICO		CONCENTRACIÓN MÁXIMA 88% PESO		
AMBERLYST 15		RESINA DE INTERCAMBIO IÓNICO		
TUBOS				
NÚMERO DE TUBOS	160	REGIMEN DE FLUJO	LAMINA R	
DIMENSIONES	DIÁMETRO EXTERNO (in)	3/4	LONGITUD (ft)	16

Tabla 36: Hoja de especificaciones de K1: Torre de destilación multicomponentes del caso optimizado.

UNIDAD	K1	HOJA DE ESPECIFICACIONES	FECHA: JUNIO 2015	
EQUIPO	TORRE DE DESTILACIÓN MULTICOMPONENTES			
DIMENSIONES	DIÁMETRO (m)	0.45	ALTURA (m)	8.8
	ORIENTACIÓN	VERTICAL	VOLUMEN (m3)	1.3995
MATERIAL	ACERO AL CARBÓN 1040			
PRODUCTOS DESTILADO	ETANOL/AGUA	PRODUCTOS FONDOS	LE/AL	
TEMPERATURA DESTILADO (°C)	79.43	TEMPERATURA FONDOS (°C)	176	
PRESIÓN ABSOLUTA DESTILADO (kPa)	101.3	PRESIÓN ABSOLUTA FONDOS (kPa)	135.7	
ELEMENTOS AUXILIARES	PLATOS, CONDENSADOR, REHERVIDOR			
CONDICIONES DE PROCESO - ALIMENTACIÓN				
TEMPERATURA (°C)	65			
PRESIÓN ABSOLUTA (kPa)	123.3			
FLUJO (KMOL/H)	71.32			
PLATOS				
NUMERO DE PLATOS	16	PLATO DE ALIMENTACIÓN	6	
TIPO DE PLATOS	SIEVE	DIAMETRO DE PLATO (m)	0.4374	
ESPACIADO ENTRE PLATOS (m)	0.55	VOLUMEN ENTRE PLATOS (m3)	8.74x10 ²	
REHERVIDOR-CONDENSADOR				
	REHERVIDOR		CONDENSADOR	
TIPO	REGULAR		TIPO	TOTAL
PRESIÓN ABSOLUTA (kPa)	135.7		PRESIÓN ABSOLUTA (kPa)	101.3
TEMPERATURA (°C)	176.2		TEMPERATURA (°C)	79.41
DUTY (kJ/h)	3.06x10 ⁶		DUTY (kJ/h)	2.53x10 ⁶

Tabla 37: Hoja de especificaciones de K2: Torre de destilación EtOH - agua del caso optimizado.

UNIDAD	K2	HOJA DE ESPECIFICACIONES	FECHA: JUNIO 2015	
EQUIPO	TORRE DE DESTILACIÓN ETANOL/AGUA			
DIMENSIONES	DIÁMETRO (m)	0.816	ALTURA (m)	22
	ORIENTACIÓN	VERTICAL	VOLUMEN (m3)	8.628
MATERIAL	ACERO AL CARBÓN 1040			
PRODUCTOS DESTILADO	ETANOL/AGUA	PRODUCTOS FONDOS	AGUA	
TEMPERATURA DESTILADO (°C)	79	TEMPERATURA FONDOS (°C)	93	
PRESIÓN ABSOLUTA DESTILADO (kPa)	66	PRESIÓN ABSOLUTA FONDOS (kPa)	101.3	
ELEMENTOS AUXILIARES	PLATOS, CONDENSADOR, REHERVIDOR			
CONDICIONES DE PROCESO - ALIMENTACIÓN				
TEMPERATURA (°C)	79.41			
PRESIÓN ABSOLUTA (kPa)	101.3			
FLUJO (KMOL/H)	57.65			
PLATOS				
NUMERO DE PLATOS	30	PLATO DE ALIMENTACIÓN	23	
TIPO DE PLATOS	SIEVE	DIAMETRO DE PLATO (m)	0.80	
ESPACIADO ENTRE PLATOS (m)	0.55	VOLUMEN ENTRE PLATOS (m3)	0.28	
REHERVIDOR-CONDENSADOR				
	REHERVIDOR		CONDENSADOR	
TIPO	REGULAR	TIPO	TOTAL	
PRESIÓN ABSOLUTA (kPa)	101.3	PRESIÓN ABSOLUTA (kPa)	66	
TEMPERATURA (°C)	99.93	TEMPERATURA (°C)	67.63	
DUTY (kJ/h)	5.78x10 ⁶	DUTY (kJ/h)	5.82x10 ⁶	

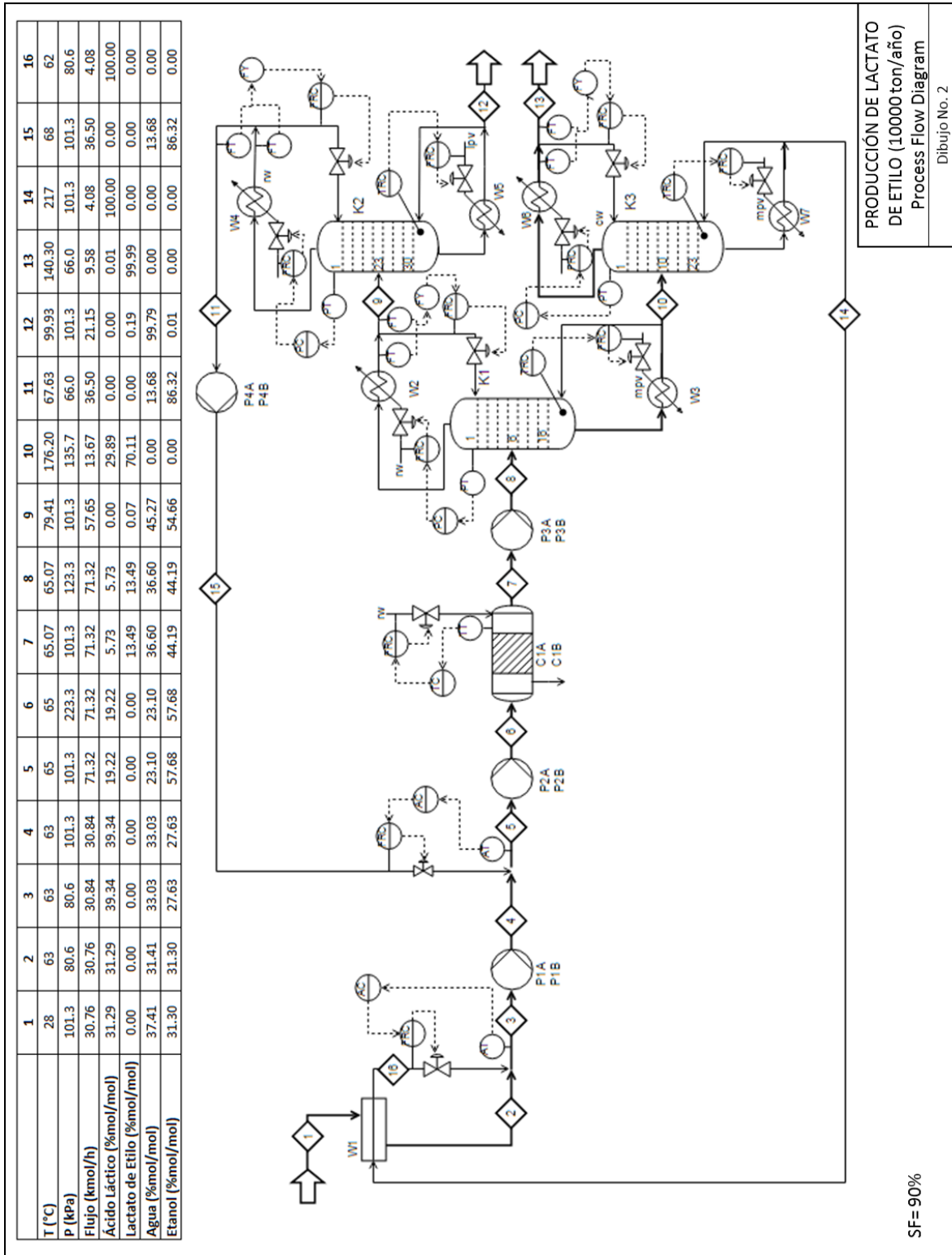
Tabla 38: Hoja de especificaciones de K3: Torre de destilación LE – AL del caso optimizado.

UNIDAD	K3	HOJA DE ESPECIFICACIONES	FECHA: JUNIO 2015	
EQUIPO	TORRE DE DESTILACIÓN LE/AL			
DIMENSIONES	DIÁMETRO (m)	0.29	ALTURA (m)	12.65
	ORIENTACIÓN	VERTICAL	VOLUMEN (m3)	0.5615
MATERIAL	ACERO AL CARBÓN 1040			
PRODUCTOS DESTILADO	LE	PRODUCTOS FONDOS	AL	
TEMPERATURA DESTILADO (°C)	140.3	TEMPERATURA FONDOS (°C)	216.6	
PRESIÓN ABSOLUTA DESTILADO (kPa)	66	PRESIÓN ABSOLUTA FONDOS (kPa)	101.3	
ELEMENTOS AUXILIARES	PLATOS, CONDENSADOR, REHERVIDOR			
CONDICIONES DE PROCESO - ALIMENTACIÓN				
TEMPERATURA (°C)	176.2			
PRESIÓN ABSOLUTA (kPa)	135.7			
FLUJO (KMOL/H)	13.67			
PLATOS				
NUMERO DE PLATOS	23	PLATO DE ALIMENTACIÓN	10	
TIPO DE PLATOS	SIEVE	DIAMETRO DE PLATO (m)	0.27	
ESPACIADO ENTRE PLATOS (m)	0.55	VOLUMEN ENTRE PLATOS (m3)	3.30x10 ²	
REHERVIDOR-CONDENSADOR				
	REHERVIDOR		CONDENSADOR	
TIPO	REGULAR	TIPO	TOTAL	
PRESIÓN ABSOLUTA (kPa)	101.3	PRESIÓN ABSOLUTA (kPa)	66	
TEMPERATURA (°C)	216.6	TEMPERATURA (°C)	140.3	
DUTY (kJ/h)	5.62x10 ⁵	DUTY (kJ/h)	6.23x10 ⁵	

Tabla 39: Hoja de especificaciones de W1: Intercambiador de calor del caso optimizado.

UNIDAD	W1	HOJA DE ESPECIFICACIONES	FECHA: JUNIO 2015	
EQUIPO	INTERCAMBIADOR DE CALOR DE TUBOS CONCÉNTRICOS			
DIMENSIONES	DIÁMETRO (m)	0.1406	LONGITUD (m)	4.4196
	ORIENTACIÓN	HORIZONTAL	ESPEJOR LÁMINA (in)	0.258
MATERIAL	ACERO AL CARBÓN 1040			
AREA DE INTERCAMBIO (ft²)	13.1		FLUJO DE CALOR (MJ/h)	173.26
CAIDA DE PRESIÓN (kPa)	62.05			
	CORRIENTE CALIENTE		CORRIENTE FRÍA	
TEMPERATURA ENTRADA (°C)	216.5		28	
TEMPERATURA SALIDA (°C)	66.35		66.35	
FLUJO DE ENTRADA (kg/h)	368.51		1518.72	
TUBO INTERNO				
DIMENSIONES	DIÁMETRO (m)	0.083	LONGITUD (m)	4.41
	ORIENTACIÓN	HORIZONTAL	ESPEJOR LÁMINA (in)	0.216

8.5 Diagrama de flujo de proceso (PFD) del caso optimizado



SF= 90%

9. COMPARACIÓN ECONÓMICA

9.1 Costos de los Equipos

La estimación de los costos asociados a los equipos de la planta fue hecha con base en las heurísticas propuestas por (Turton et al., 2009). Adicionalmente, los costos se ajustaron al año 2015 por medio de los índices de costo reportados por CEPCI, siglas de “Chemical Engineering Plant Cost Index”.

9.1.1 Costo del módulo desnudo (C_{po})

Consiste en un costo preliminar para un equipo de acero al carbono y en condiciones estándar.

Ecuación 9-1

$$C_{po} = 10^{k1+k2*\log(X)+k3*\log(X)^2}$$

Donde X son atributos que dependen del equipo, por ejemplo, área, potencia o volumen, y k son las constantes reportadas por el autor.

9.1.2 Factor de presión (F_p)

Es el factor utilizado para corregir los costos asociados a la presión de operación de los equipos. Si el resultado de F_p es menor que 1, se aproxima a 1 (Turton et al., 2008).

Para tanques y torres, la siguiente ecuación se utiliza para calcular el factor de presión cuando el material de construcción es acero al carbón:

Ecuación 9-2

$$F_p = \frac{(P + 1) * D}{2 * (1100 * 0,9 - 0,6 * (P + 1))} + 0,00315$$
$$0,0063$$

Para intercambiadores y bombas:

Ecuación 9-3

$$F_p = 10^{C1+C2*\log(P)+C3*\log(P)^2}$$

Donde C son las constantes reportadas por el autor, y P la presión en barg.

9.1.3 Factor de material (Fm)

Es el factor utilizado para corregir los costos asociados al uso de materiales diferentes al acero al carbono.

Los valores del factor de material son reportados en tablas por (Turton et al., 2008), dependiendo del equipo y el material escogido.

9.1.4 Factor de corrección general (F_{bm})

Es el factor generalizado utilizado para corregir el costo del módulo desnudo.

Ecuación 9-4

$$F_{bm} = B1 + (B2 * Fp * Fm)$$

9.1.5 Costo del módulo real (C_{bm})

Es el costo corregido del equipo con los factores de corrección.

Ecuación 9-5

$$C_{bm} = C_{po} * F_{bm}$$

9.1.6 Costo del Módulo Total (C_{TM})

El costo del módulo total es el costo total de la planta química sin acondicionamiento de terreno.

Ecuación 9-6

$$CTM = 1.18 * \sum_1^n C_{bm}$$

9.1.7 Costo del Módulo Total con Acondicionamiento de Terreno (C_{GR})

El costo del módulo total es el costo total de la planta química considerando el acondicionamiento del terreno necesario para la construcción de la planta.

Ecuación 9-7

$$CGR = CTM + 0.5 * \sum_{1}^{n} CObm$$

9.2 Costos de Manufactura

Los costos de manufactura son el conjunto de los costos directos, los costos fijos y los gastos generales que se dan en la planta de proceso.

Costos Directos de Manufactura: Son costos que representan los gastos operativos de la planta. Estos costos incluyen la materia prima, el mantenimiento de los equipos y el gasto laboral.

Costos Fijos de Manufactura: Son costos independientes de la rata de producción de la planta, por ejemplo, los seguros, impuestos y la depreciación.

Gastos Generales: Son los costos adicionales que deben ser considerados en la planta. Por ejemplo, costos administrativos, logísticos, ventas e investigación y desarrollo.

A continuación se muestra una lista de los costos relevantes en el proceso:

9.2.1 Costo fijo de capital (F_C)

El costo fijo de capital es el C_{FM} o C_{GR} dependiendo de si se debe adecuar el terreno para la construcción de la planta. Para este trabajo, se determinó utilizar el C_{GR} para los cálculos. La Tabla 40 muestra los costos de capital de cada uno de los equipos y el C_{GR} de la planta de proceso.

Tabla 40: Costos de capital en el proceso en dólares americanos.

		Caso Base	Caso optimizado
Calentador de entrada W1	\$	10,621.16	-
Intercambiador W1		-	\$ 11,161.71
Enfriador de EtOH W7	\$	8,477.97	-
Enfriador de AL W8	\$	11,623.38	-
Reactor y catalizador C1 A/B	\$	217,682.62	\$ 178,236.78
Torre y platos K1	\$	36,016.98	\$ 36,016.98
Condensador K1	\$	79,622.17	\$ 77,430.73
Rehervidor K1	\$	86,196.47	\$ 84,005.04
Torre y platos K2	\$	86,386.40	\$ 86,386.40
Condensador K2	\$	96,861.46	\$ 96,423.17
Rehervidor K2	\$	84,092.70	\$ 83,420.65
Torre y platos K3	\$	29,613.60	\$ 29,613.60
Condensador K3	\$	80,352.64	\$ 81,594.46
Rehervidor K3	\$	89,439.80	\$ 90,287.15
Bombas P1-4 A/B	\$	108,625.50	\$ 108,625.50
CGR	\$	2,072,494.15	\$ 1,962,027.27

9.2.2 Costo de mano de obra (C_{OL})

El primer paso para determinar el gasto laboral en la planta es determinar el número de operarios requeridos por turno. Este número se puede obtener utilizando la correlación empírica que se presenta a continuación (Turton, et al., 2008).

Ecuación 9-8

$$N_{OL} = (6.29 + 31.7P + 0.23 N_{np})^{0.5}$$

Donde:

N_{OL} : Número de operarios por turno.

P: Número de etapas en el proceso que involucran manejo de sólidos.

N_{np} : Número de etapas en el proceso que involucran manejo de fluidos.

Para este proceso, no se tienen operaciones de manejo de sólidos, y por lo tanto el valor de P es 0. Para el caso base, el valor del N_{np} es 7, y para el optimizado, 6.

Los turnos de los operarios serán de 8 horas diarias, 5 días a la semana y 49 semanas al año (3 semanas de vacaciones e incapacidades). Cada operario trabajará entonces 245

turnos/año. La planta en diseño estará en operación continua durante todo el año, requiriendo así 983 turnos/año teniendo en cuenta el SF.

El número de operarios requeridos para suplir los turnos requeridos por año será entonces:

Ecuación 9-9

$$Factor\ operacional\ por\ turno = \frac{983 \left(\frac{turnos}{año} \right)}{245 \left(\frac{turnos}{año - operario} \right)} = 4.01$$

Ecuación 9-10

$$Número\ de\ operarios = N_{OL} * Factor\ operacional\ por\ turno$$

Finalmente, se concluye que son requeridos 12 operarios para las labores de manufactura en la planta de proceso, tanto para el caso base como el optimizado.

En la Tabla 41 se presenta el salario mínimo en Colombia, desglosado en sus diferentes rubros (Consultas Laborales, 2015).

Tabla 41: Salario mínimo en Colombia para el año 2015.

Rubro	Monto
Salario básico	\$ 644,350.00
Salud	\$ 54,700.00
Pensión	\$ 77,200.00
Auxilio transporte	\$ 76,000.00
Cesantías	\$ 59,863.00
Vacaciones	\$ 26,848.00
Prima servicios	\$ 59,863.00
Riesgos	\$ 3,400.00
Cajas de compensación	\$ 58,000.00
Total	\$ 1,060,224.00

El costo total de la mano de obra se obtiene con el producto del costo por operario y el número de operarios en la planta de proceso.

Ecuación 9-11

$$C_{OL} = Número\ de\ operarios\ totales * \$ 1,060,224.00 * 12\ meses$$

Con el fin de homologar el uso de monedas en el presente trabajo, se hace la conversión de pesos a dólares americanos, con una tasa de cambio de 1USD = 2500COP. Adicionalmente, con el fin de tener en cuenta los costos de personal administrativo y comercial de la planta, se duplica el costo de mano de obra.

$$C_{OL} = \$ 122,137.80$$

9.2.3 Costo de servicios industriales (C_{UI})

En esta sección se presentan los costos asociados a los servicios industriales asociados a los equipos en la planta de proceso.

9.2.3.1 Costos por consumo de vapor

En la planta de proceso existe una demanda de vapor asociada al calentamiento de diferentes corrientes. Para el caso base y el optimizado, las tres torres de destilación requieren de vapor para el rehervidor. Por los requerimientos térmicos de las operaciones, se utiliza vapor de media presión en las torres K1 y K2, y vapor de alta presión en K3. En el caso base se debe calentar adicionalmente la corriente de entrada con vapor de baja presión. Con base en la simulación del proceso, se determinó el requerimiento térmico de cada uno de los equipos.

El flujo másico de vapor requerido para el proceso fue calculado a partir de la Ecuación 9-12:

Ecuación 9-12

$$\dot{m}_{vapor} = \frac{\text{Requerimiento energético}}{2257 \frac{kJ}{kg}}$$

Los costos del vapor fue obtenido entre los reportados por (Turton et al., 2008), y ajustado al CEPCI del año 2015.

Tabla 42: Costos unitarios del vapor de calentamiento.

Rubro	<i>Costo</i> <u>1000 kg</u>
Vapor de baja presión	\$ 39.45
Vapor de media presión	\$ 41.35
Vapor de alta presión	\$ 43.83

9.2.3.2 Costo por consumo de agua de enfriamiento

Tanto los condensadores de las torres de destilación como los enfriadores utilizados en el caso base tienen una demanda de agua de enfriamiento en el proceso. Los requerimientos energéticos del enfriamiento fueron obtenidos con la simulación del proceso. En el caso base se debe calentar adicionalmente la corriente de entrada con vapor de baja presión. Con base en la simulación del proceso, se determinó el requerimiento térmico de cada uno de los equipos.

La temperatura de entrada del agua de enfriamiento será de 28°C, la misma que la temperatura media de la planta de proceso, y la de salida de 40°C (Turton et al., 2008).

El flujo másico de agua requerido para el proceso fue calculado a partir de la Ecuación 9-13:

Ecuación 9-13

$$\dot{m}_{\text{agua}} = \frac{\text{Requerimiento energético}}{4.18 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}^\circ\text{C}} * 12^\circ\text{C}}$$

El costo del agua de enfriamiento fue obtenido entre los reportados por (Turton et al., 2008), y ajustado al CEPCI del año 2015, con un costo de \$ 21.62 por cada 1000 ton.

9.2.3.3 Costo por consumo de energía eléctrica de los equipos

Las bombas en el proceso tienen un requerimiento de potencia que debe suplirse con el uso de una fuente directa de energía eléctrica. Se usó una potencia de 0.1 kW para cada una de las bombas en el proceso, puesto que es la bomba de menor dimensión reportada por (Turton et al., 2008) que se ajusta al requerimiento de las bombas en el presente trabajo el cual es menor al seleccionado.

El costo de la energía eléctrica fue obtenido entre los reportados por (Turton et al., 2008), y ajustado al CEPCI del año 2015, con un costo de \$ 0.098 / kWh.

9.2.3.4 Costo total de servicios

En la presente sección se muestran consolidados los costos de los servicios en el proceso de producción de LE. La Tabla 43 presenta los costos totales discriminados por equipo.

Tabla 43: Costo anual total de los servicios en el proceso.

Rubro	Caso Base	Caso optimizado
Vapor de baja presión W1	\$ 2,414.17	-
Vapor de media presión K1	\$ 21,359.19	\$ 20,161.21
Vapor de media presión K2	\$ 38,765.04	\$ 38,233.25
Vapor de alta presión K3	\$ 36,781.06	\$ 37,108.31
Agua de enfriamiento W7	\$ 112.54	-
Agua de enfriamiento W8	\$ 1,055.40	-
Agua de enfriamiento K1	\$ 14,069.02	\$ 13,952.14
Agua de enfriamiento K1	\$ 32,272.54	\$ 31,994.96
Agua de enfriamiento K1	\$ 33,938.04	\$ 34,369.02
Energía eléctrica P1-4 A/B	\$ 857.40	\$ 857.40
CUT	\$ 181,624.40	\$ 175,818.29

9.2.4 Costo de materia prima (CRM)

Los costos de la materia prima fueron obtenidos desde los Informes de Importación de AL y EtOH del Ministerio de Comercio, Industria y Turismo. (MinComercio, 2014). El costo total de la materia prima fue calculado como el producto entre el costo unitario y el volumen de reactivos requeridos anualmente en el proceso.

La Tabla 44 presenta el valor unitario y los costos totales asociados a los reactivos en el proceso.

Tabla 44: Costo anual de los reactivos.

Reactivo	Unidad	Costo / ton	Costo Total
Etanol	\$ 0.94 / L	\$ 1,166	\$ 10,494,000.00
Ácido Láctico	\$ 1.95 / kg	\$ 1,620	\$ 14,580,000.00
CRM			\$ 25,074,000.00

El costo del ácido sulfúrico necesario para la regeneración del catalizador fue considerado como materia prima de la planta de proceso. Se utilizó un precio de \$ 700 / ton, un precio un poco superior al reportado por el distribuidor (Wuhan Goutai Hogfa Commodity Co. LTD, 2015), tomando en cuenta el pago de impuestos por la importación de compuestos peligrosos. La tabla 45 muestra los costos de la materia prima, incluyendo los costos del ácido sulfúrico.

Tabla 45: Costo anual del regenerador del catalizador.

	Caso Base	Caso Optimizado
H2SO4 [ton]	12,7	6.3
Costo total H2SO4	\$ 8,881	\$ 4,440
CRM + Catalizador	\$ 25,082,881	\$ 25,078,440

9.2.1 Costo de tratamiento de residuos (CRM)

El CWT es el costo asociado al tratamiento de residuos en las plantas del proceso. Aunque los reactivos no generen residuos que deban tratarse, el ácido sulfúrico utilizado para regenerar el catalizador debe tratarse como un residuo peligroso. Con base en las correlaciones empíricas utilizadas para este trabajo, se determinó un costo de \$2000 por tonelada de ácido tratada (Turton et al., 2008). La tabla 46 muestra los costos asociados al tratamiento de residuos en la planta de proceso.

Tabla 46: Costos por tratamiento de residuos en el proceso.

	Caso Base	Caso Optimizado
H ₂ SO ₄ [ton]	12.7	6.3
Costo tratamiento	\$25,376	\$12,688

9.2.2 Costos totales de manufactura

Para el cálculo de los costos totales de manufactura, (Turton et al., 2008) reportan el uso de la siguiente correlación heurística:

Ecuación 9-14

$$C_{OM} = 0.180 F_{CI} + 2.73 C_{OL} + 1.23 (C_{UT} + C_{WT} + C_{RM})$$

El C_{WT} es el costo asociado al tratamiento de residuos en las plantas del proceso. Sin embargo, este costo se considera despreciable en el proceso al no tener residuos que requieran de un tratamiento posterior para su disposición.

La Tabla 47 presenta los costos totales discriminados y el costo de manufactura total en el proceso.

Tabla 47: Costos anuales totales de manufactura en el proceso.

Costo	Caso Base	Caso optimizado
C _{GR}	\$ 1,960,382	\$ 1,841,131
C _{UT}	\$ 180,654	\$ 175,819
C _{WT}	\$ 25,376	\$ 12,688
C _{RM}	\$ 25,082,881	\$ 25,078,440
C _{OL}	\$ 122,137.80	\$ 122,137.80
C _{OM}	\$ 31,674,040.30	\$ 31,632,714.18

9.2.3 Precio de venta del LE

Se buscó un precio de venta competitivo para el LE en el mercado objetivo del proyecto. Con base en el Informe de Importaciones de LE por el Ministerio de Comercio, Industria y Turismo, los precios de venta en Brasil rondan los \$ 7/L de LE, mientras un promedio de precios entre todas las importaciones internacionales reportadas por el informe arrojan un precio de venta de \$ 3.94/L (MinComercio, 2014). El precio de venta para el LE se fija en \$3.6/L para el proyecto, con el fin de competir con un precio inferior al promedio del mercado.

9.3 Análisis Financiero

Para el análisis financiero del proyecto, se proyectaron los flujos de caja futuros tanto para el caso base del proceso como del caso optimizado. Utilizando los flujos de caja de ambos casos, se calcula el valor presente neto (VPN) y la tasa interna de retorno (TIR) para ambos proyectos. Para el flujo de caja se consideró una retención sobre las utilidades del 70% para el pago de impuestos, una tasa de descuento de 9% anual (correspondiente a la inflación esperada y el pago de intereses causados por préstamos para la manutención del proceso), un aumento anual de 3% de los costos de manufactura y un aumento del precio de venta del LE del 2% anual.

En las Tablas 48 y 49 se presentan los flujos de caja proyectados de los procesos del caso base y el caso optimizado para los siguientes cinco años.

Tabla 48: Flujo de caja del caso base.

Año	0	1	2	3	4	5
Inversión Inicial	\$ -1,960,382	-	-	-	-	-
Costos de proceso	\$ -	\$ -31,953,383.28	\$ -32,911,984.78	\$ -33,899,344.32	\$ -34,916,324.65	\$ -35,963,814.39
Ingresos de venta	\$ -	\$ 36,000,000.00	\$ 36,720,000.00	\$ 37,454,400.00	\$ 38,203,488.00	\$ 38,967,557.76
Utilidad antes de impuestos	\$ -1,960,381.91	\$ 4,046,616.72	\$ 3,808,015.22	\$ 3,555,055.68	\$ 3,287,163.35	\$ 3,003,743.37
Utilidad después de impuestos	\$ -1,960,381.91	\$ 1,213,985.02	\$ 1,142,404.57	\$ 1,066,516.70	\$ 986,149.00	\$ 901,123.01
Valor presente de la utilidad	\$ -1,960,381.91	\$ 1,113,747.72	\$ 961,539.07	\$ 823,546.58	\$ 698,612.82	\$ 585,668.13
VPN	\$ 2,039,204.03					
TIR	37.2%					

Tabla 49: Flujo de caja del caso optimizado.

Año	0	1	2	3	4	5
Inversión Inicial	\$ -1,841,130.82	-	-	-	-	-
Costos de proceso		\$ -31,912,106.66	\$ -32,869,469.86	\$ -33,855,553.96	\$ -34,871,220.58	\$ -35,917,357.20
Ingresos de venta	-	\$ 36,000,000.00	\$ 36,720,000.00	\$ 37,454,400.00	\$ 38,203,488.00	\$ 38,967,557.76
Utilidad antes de impuestos	\$ -1,841,130.82	\$ 4,087,893.34	\$ 3,850,530.14	\$ 3,598,846.04	\$ 3,332,267.42	\$ 3,050,200.56
Utilidad después de impuestos	\$ -1,841,130.82	\$ 1,226,368.00	\$ 1,155,159.04	\$ 1,079,653.81	\$ 999,680.23	\$ 915,060.17
Valor presente de la utilidad	\$ -1,841,130.82	\$ 1,125,108.26	\$ 972,274.25	\$ 833,690.84	\$ 708,198.68	\$ 594,726.32
VPN	\$ 2,195,291.31					
TIR	42.1%					

Alcanzando los volúmenes de venta esperados en este trabajo, los resultados muestran que el VPN del caso base es de \$ 2,039,204 y el del caso optimizado de \$ 2,195,291. Para el caso de la TIR, es de 37.2% y 42.1% respectivamente. Un proyecto es considerado como viable cuando el VPN es positivo, y cuando la TIR supera el retorno esperado por los inversionistas del proyecto. Para Turton et al., (Turton et al., 2008), un proyecto se considera viable cuando la TIR supera el 20%. Y aunque ambos proyectos cumplan con los requisitos para considerarse viables, el caso optimizado tiene un rendimiento superior, como se evidencia en los indicadores financieros. Adicionalmente, se mantiene un precio inferior al promedio del mercado, lo cual permite que la planta de proceso sea competitiva.

10.CONCLUSIONES

El LE es considerado un solvente verde y tiene diversas aplicaciones industriales por ventajas únicas como su biodegradabilidad, no toxicidad y alto poder de solvencia. La síntesis de este compuesto involucra una reacción de esterificación de AL con EtOH limitada por un equilibrio químico, en la cual se obtiene agua como sub-producto. Por lo tanto, para obtener un producto de alta pureza, se requiere una serie de procesos de separación como destilación. Para evitar pérdida de reactivos en el proceso, las corrientes de los reactivos resultantes de los procesos de separación deben ser recirculadas.

El municipio de Buenaventura reúne los elementos necesarios requeridos para desarrollar el proyecto y construir la planta de producción de LE, estando cerca de un puerto y evitando los costos asociados al transporte terrestre de la materia prima.

Se diseñó conceptualmente la planta de producción de LE, incluyendo el reactor y los procesos de separación para obtener un producto de alta pureza. El diseño preliminar se hizo utilizando el Software Polymath 6.1, en el cual se simuló la cinética de la reacción química para determinar las condiciones de reacción óptimas en el proceso. Se determinó utilizar una temperatura de reacción de 66°C, un exceso de EtOH de 3:1, una concentración de AL en solución acuosa de 85% w/w y un volumen de reacción de 1.4 m³. Adicionalmente, se optimizó el reciclo de los reactivos y se integró energéticamente la planta con el fin de reducir los costos asociados al calentamiento y enfriamiento de las corrientes de proceso. La conversión del AL en el reactor fue de 70%, se obtuvo un LE en el proceso con una pureza superior al 99%. Los casos base y optimizado fueron simulados con el software Aspen HYSYS v 8.6.

En el proyecto, se determina que la planta de producción de LE es técnica y económicamente viable, en el cual se puede obtener una tasa interna de retorno de hasta un 42.1% y un VPN de \$ 2,195,291.

BIBLIOGRAFÍA

- Abrams, D. S., & Prausnitz, J. M. (1975). Statistical thermodynamics of liquid mixtures: a new expression for the excess Gibbs energy of partly or completely miscible systems. *AIChE Journal*, 21(1), 116-128.
- Alcaldía de Buenaventura. (2015). Buenaventura.gov.co. Obtenido de www.buenaventura.gov.co/categorias/2/4/indicadores
- Anastas, P. T., & Warner, J. C. (2000). *Green chemistry: theory and practice*. Oxford university press.
- Asthana, N., Kolah, A., Vu, D. T., Lira, C. T., & Miller, D. J. (2005). A continuous reactive separation process for ethyl lactate formation. *Organic process research & development*, 9(5), 599-607.
- Asthana, N. S., Kolah, A. K., Vu, D. T., Lira, C. T., & Miller, D. J. (2006). A kinetic model for the esterification of lactic acid and its oligomers. *Industrial & engineering chemistry research*, 45(15), 5251-5257.
- Bamoharram, F. F., Heravi, M. M., Ardalan, P., & Ardalan, T. (2010). A kinetic study of the esterification of lactic acid by ethanol in the presence of Preyssler acid an eco-friendly solid acid catalyst. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, 100(1), 71-78.
- Benedict, D. J., Parulekar, S. J., & Tsai, S. P. (2003). Esterification of lactic acid and ethanol with/without pervaporation. *Industrial & engineering chemistry research*, 42(11), 2282-2291.
- Benninga, H. (1990). *A history of lactic acid making: a chapter in the history of biotechnology* (Vol. 11). Springer Science & Business Media.
- Bergman, T. L., Incropera, F. P., & Lavine, A. S. (2011). *Fundamentals of heat and mass transfer*. John Wiley & Sons.
- Biegler, L. T., Grossmann, I. E., & Westerberg, A. W. (1997). *Systematic methods of chemical process design*. New Jersey: Prentice-hall.
- Brown, G. H., & Salle, E. M. (1997). *Química Cuantitativa*. Editorial Reverté.
- Centro de Investigaciones Oceanográficas y Hidrográficas. (2012). Derrotero de la costas y áreas insulares de Colombia. Obtenido de http://www.cioh.org.co/pruebaderrotero/paginas/buenaventura/localiza_geo.html
- Clark, J. (2003). Chemical Guide. Obtenido de Esterification: www.chemguide.co.uk

- Clary, J. J., Feron, V. J., & Van Velthuisen, J. A. (1998). Safety assessment of lactate esters. *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, 27(2), 88-97.
- Colombia Libre. (2012). Colombia libre org. Obtenido de <http://www.colombialibre.org/turismo-sustentable-colombia/buenaventura-un-paraiso-tropical/>
- Consultas Laborales. (2015). Mínimo legal Año 2015 - Colombia. Obtenido de Salarios y Prestaciones Sociales: http://consultas-laborales.com.co/index.php?option=com_content&view=article&id=405:salarios-y-prestacione-sociales-ano-2015&catid=1:laboral&Itemid=86
- Couper, J. R., Penney, W. R., & Fair, J. R. (1988). *Chemical Process Equipment: Selection and Design*. Butterworth-Heinemann.
- Delgado, P., Sanz, M. T., & Beltran, S. (2006). Kinetic study for esterification of lactic acid with ethanol and hydrolysis of ethyl lactate using an ionexchange resin catalyst. *Chemical Engineering Journal*, 126(2), 111-118.
- Delgado, P., Sanz, M. T., & Beltrán, S. (2007). Isobaric vapor–liquid equilibria for the quaternary reactive system: Ethanol+ water+ ethyl lactate+ lactic acid at 101.33 kPa. *Fluid phase equilibria*, 255(1), 17-23.
- Delgado, P., Sanz, M. T., Beltrán, S., & Núñez, L. A. (2010). Ethyl lactate production via esterification of lactic acid with ethanol combined with pervaporation. *Chemical Engineering Journal*, 165(2), 693–700.
- Deutschmann, O., Knözinger, H., Kochloefl, K., & Turek, T. (2009). Heterogeneous Catalysis and Solid Catalyst. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
- Dobre, T. G., & Marcano, J. G. S. (2007). *Chemical engineering: Modeling, simulation and similitude*. John Wiley & Sons.
- El Espectador. (20 de Marzo de 2014). Colombia aspira aumentar un 50% la producción de biocombustibles. *El Espectador*.
- Engin, A., Haluk, H., & Gurkan, K. (2003). Production of lactic acid esters catalyzed by heteropoly acid supported over ion-exchange resins. *Green Chemistry*, 5(4), 460-466.
- Fogler, H. S. (2006). *Elements of Chemical Reaction Engineering*. Cuarta edición. Upper Saddle River, NJ: Prentice Hall.
- Freedonia Group. (2014). *Solvents - Industry Market Research, Market Share, Market Size, Sales, Demand Forecast, Market Leaders, Company Profiles, Industry Trends*. Cleveland: The Freedonia Group, Inc.

- Gao, J., Zhao, X. M., Zhou, L. Y., & Huang, Z. H. (2007). Investigation of ethyl lactate reactive distillation process. *Chemical Engineering Research and Design*, 85(4), 525-529.
- García, C. A., Paternina, G. S. A., & Villadiego, A. D. (2010). Producción de ácido láctico por vía biotecnología. *Temas agrarios*, 15(2), 9-26.
- Global Industry Analysts. (14 de Septiembre de 2012). Obtenido de Lactic acid – A Global Strategic Business Report: http://www.strategyr.com/Lactic_Acid_Market_Report.asp.
- Grand View Research. (2014). Solvent Market Analysis By Product (Hydrocarbons, Alcohols, Esters, Ketones, Chlorinated) By Application (Printing Inks, Paints And Coatings, Pharmaceuticals, Adhesives & Cosmetics) And Segment Forecasts To 2020. San Francisco: Grand View Research, Market Research and Consulting.
- Guy, A. (2011). Double Pipe Heat Exchangers. Obtenido de Thermopedia TM: <http://www.thermopedia.com/content/705/>
- Hira, A. (2011). Sugar rush: Prospects for a global ethanol market. *Energy Policy*, 39(11), 6925-6935.
- Ingenio Mayagüez. (2013). Ingenio Mayagüez. Obtenido de www.mayagüez.com/productos/alcohol-carburante
- Ishida, B. K., & Chapman, M. H. (2009). Carotenoid extraction from plants using a novel, environmentally friendly solvent. *Journal of agricultural and food chemistry*, 57(3), 1051-1059.
- Izquierdo, J. F., & Torres, J. F. I. (2004). *Cinética de las reacciones químicas* (Vol. 16). Edicions Universitat Barcelona.
- Jarvis, L. (2001). Lactic acid outlook up as polylactide nears market. *Chem. Market Rep*, 259, 5-14.
- Kakac, S., Liu, H., & Pramuanjaroenkij, A. (2012). *Heat exchangers: selection, rating, and thermal design*. CRC press.
- Kasinathan, P., Kwak, H., Lee, U., Hwang, D. W., Hwang, Y. K., & Chang, J. S. (2010). Synthesis of ethyl lactate from ammonium lactate solution by coupling solvent extraction with esterification. *Separation and purification technology*, 76(1), 1-7.
- Knopf, R. J., Theiling Jr, L. F., & Berti, L. P. (1990). U.S. Patent No. 4,927,954. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
- Koutinas, M., Menelaou, M., & Nicolaou, E. N. (2014). Development of a hybrid fermentation–enzymatic bioprocess for the production of ethyl lactate from dairy waste. *Bioresource technology*, 165, 343-349.

- Li, J., Sun, Y., Yin, Y., Ji, R., Wu, J., Wang, X., & Guo, H. (2010). Ethyl lactate-EDTA composite system enhances the remediation of the cadmium-contaminated soil by Autochthonous Willow (*Salix aureo-pendula* CL 'J1011') in the lower reaches of the Yangtze River. *Journal of hazardous materials*, 181(1), 673-678.
- Manic, M. S., Villanueva, D., Fornari, T., Queimada, A. J., Macedo, E. A., & Najdanovic-Visak, V. (2012). Solubility of high-value compounds in ethyl lactate: Measurements and modeling. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 48, 93-100.
- Markowitz, S., Landrigan, P., Feo, O., Mendes, R., Letz, R., & Moure, R. (1993). Disolventes. *Epidemiología ambiental: un proyecto para América Latina y el Caribe* (págs. 211-231). Metepec: Environmental Protection Agency.
- Márquez, P. B. (2006). Preparar y Acondicionar los Equipos Principales e Instalaciones Auxiliares de la Planta Química. (I. Editorial, Ed.) Málaga: IC Editorial.
- McCabe, W. L., & Smith, J. C. (2001). *Unit operations of chemical engineering*. New York: McGraw-Hill.
- Merchant Research & Consulting. (2013). 2013 World Market Outlook and Forecast up to 2017. Obtenido de <http://mcgroup.co.uk/researches/ethanol>.
- MinComercio. (2014). Informe de Importaciones de Ácido Láctico. Bogotá, Colombia: Ministerio de Comercio, Industria y Turismo.
- MinComercio. (2014). Informe de Importaciones de Lactato de Etilo. Bogotá, Colombia: Ministerio de Comercio, Industria y Turismo.
- Ministerio de Trabajo. (2011). Programa nacional de asistencia técnica para el fortalecimiento de políticas de empleo, emprendimiento y generación de ingresos en el ámbito regional y local: Diagnóstico municipio de Buenaventura. Buenaventura.
- Mitkowski, P. T. (2011). Hybrid process scheme for the synthesis of ethyl lactate: conceptual design and analysis. *Chemical Papers*, 65(4), 412-426.
- Muse Jr, J., & Colvin, H. A. (2011). U.S. Patent No. 8,048,919. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
- Mylin, A. M., Levytska, S. I., Sharanda, M. E., & Brei, V. V. (2014). Selective conversion of dihydroxyacetone-ethanol mixture into ethyl lactate over amphoteric ZrO₂-TiO₂ catalyst. *Catalysis Communications*, 47, 36-39.
- Naciones Unidas. (2014). United Nations Comtrade Database. Obtenido de UN Trade Statistics: <http://comtrade.un.org/data/>

- National Center for Biotechnology Information. (2011). PubChem BioAssay Database. Recuperado el 2015, de Open Chemistry Database: <http://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/702>
- Nikles, S. M., Piao, M., Lane, A. M., & Nikles, D. E. (2001). Ethyl lactate: a green solvent for magnetic tape coating. *Green Chemistry*, 3(3), 109-113.
- NNFCC. (Febrero de 2010). Renewable Chemicals Factsheet. Obtenido de Lactic Acid: <http://www.nnfcc.co.uk/publications/nnfcc-renewable-chemicals-factsheet-lactic-acid>
- Pal, R., Sarkar, T., & Khasnobis, S. (2012). Amberlyst-15 in organic synthesis. *Arkivoc*, 1, 570-609.
- Pereira, C. S. M. (2009). *Process Intensification for the Green Solvent Ethyl Lactate Production based on Simulated Moving Bed and Pervaporation Membrane Reactors* (Doctoral dissertation, Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, University of Porto).
- Pereira, C. S., Pinho, S. P., Silva, V. M., & Rodrigues, A. E. (2008). Thermodynamic equilibrium and reaction kinetics for the esterification of lactic acid with ethanol catalyzed by acid ion-exchange resin. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 47(5), 1453-1463.
- Pereira, C. S., Silva, V. M., & Rodrigues, A. E. (2011). Ethyl lactate as a solvent: properties, applications and production processes—a review. *Green Chemistry*, 13(10), 2658-2671.
- Pereira, C. S., & Rodrigues, A. E. (2014). Ethyl Lactate Main Properties, Production Processes, and Applications. In *Alternative Solvents for Natural Products Extraction* (pp. 107-125). Springer Berlin Heidelberg.
- Pérez, V. (2007). Historia, geografía y puerto como determinantes de la situación social en Buenaventura. Banco de la República.
- Perry, R. H., Green, D. W., & Maloney, J. O. (1997). *Perry's Chemical Engineers' Handbook*. New York: McGraw-Hill.
- Portafolio.co. (20 de Febrero de 2011). Producción nacional de etanol se triplicará al 2020. Portafolio.
- Reid, R. C., Prausnitz, J. M., & Poling, B. E (1977). *The Properties of Gases and Liquids*, 3rd Edition. McGraw Hill.
- Yúfera, P. E. (2006). *Química Orgánica Básica y Aplicada: de la molécula a la Industria*. Barcelona: Reverté.
- ProExport Colombia. (2012). Sector de Biocombustibles en Colombia.
- Reisch, M. (2008). Solvent users look to replace NMP. *Chem Eng News*, 86(29), 32..
- Rohm & Haas. (Agosto de 2005). Amberlyst-15DRY. Philadelphia, USA.

- Rohm & Haas. (2006). Industrial Grade Strongly Acidic Catalyst for Catalysis and Separation Technologies. Obtenido de Amberlyst 15:
http://www.dow.com/assets/attachments/business/process_chemicals/amberlyst/amberlyst_15wet/tds/amberlyst_15wet.pdf
- Rojas, L. E. (2009). Marco Regulatorio Nacional Relevante Relacionado con la Seguridad Química. Obtenido de Ministerio de la Protección Social:
http://responsabilidadintegral.org/administracion/circulares/archivos/9_Marco_Regulatorio_Nacional.pdf
- Rubiano, M. D. P., Marciales, C., & Duarte, M. (2010). Evaluación del riesgo ocupacional por exposición a benceno tolueno y xilenos en una industria de pinturas en Bogotá DC. *Revista Colombiana de Química*, 31(1)..
- Sama, D. A. (1995). The use of the second law of thermodynamics in process design. *Journal of energy resources technology*, 117(3), 179-185..
- Seader, J., & Henley, E. (1981). Equilibrium Stage Separation Operations in Chemical Engineering. New York: Wiley.
- Seader, J., Henley, E., & Roper, K. (2006). Separation Process Principles: Chemical and Biochemical Operations. New York: Wiley.
- Cock, L. S., & de Stouvenel, A. R. (2007). Producción económica de ácido láctico utilizando residuos de cosecha y jugos de caña de azúcar (*Saccharum officinarum* L.). *Agricultura Técnica (Chile)*, 67(1), 29-38.
- Serth, R. (2007). Process Heat Transfer: Principles and Applications. Texas: Academic Press, Inc.
- Shah, R., & Sekulic, D. (2003). Fundamentals of Heat Exchanger Design. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc.
- Sheldon, R. A. (2005). Green solvents for sustainable organic synthesis: state of the art. *Green Chemistry*, 7(5), 267-278.
- Sinnott, R. (2009). Chemical Engineering Design. Burlington: Editorial Elsevier.
- Sistema de Información Ambiental de Colombia. (2015). Normativa Ambiental de Colombia. Obtenido de Ministerio del Medio Ambiente y Desarrollo Sostenible:
<https://www.siac.gov.co/contenido/contenido.aspx?conID=354&catID=1>
- Summers, D. R. (2006). Rectifier design for fuel ethanol plants. AIChE Annual Meeting (pág. 264b). San Francisco: Sulzer Chemtech USA, Inc.

- Tanaka, K., Yoshikawa, R., Ying, C., Kita, H., & Okamoto, K. I. (2002). Application of zeolite T membrane to vapor-permeation-aided esterification of lactic acid with ethanol. *Chemical engineering science*, 57(9), 1577-1584.
- Transparency Market Research. (2014). Green Solvent And Bio-Solvents Market - Global Industry Analysis, Size, Share, Growth, Trends And Forecast, 2013 - 2019. Albany: Transparency Market Research.
- Treybal, R. E., Rodríguez, A. G., & Lozano, F. J. (1980). Operaciones de transferencia de masa. México: McGraw-Hill.
- Troupe, R. A., & DiMilla, E. (1957). Kinetics of the Ethyl Alcohol—Lactic Acid Reaction. *Industrial & Engineering Chemistry*, 49(5), 847-855.
- Turton, R., Bailie, R. C., Whiting, W. B., & Shaeiwitz, J. A. (2008). *Analysis, synthesis and design of chemical processes*. Prentice Hall.
- Unired Químicos S.A.S. (2015). División de alimentos. Obtenido de Línea de Productos: <http://www.uniredcolombia.com/alimentos.html>
- Verband Der Chemischen Industrie. (2012). Best Chemicals Production 2030. Alemania: Verband Der Chemischen Industrie.
- Vicente, G., Paiva, A., Fornari, T., & Najdanovic-Visak, V. (2011). Liquid–liquid equilibria for separation of tocopherol from olive oil using ethyl lactate. *Chemical Engineering Journal*, 172(2), 879-884.
- Vitery, T., Jaimes, D., & Monroy, C. (2013). Using Process Simulators in Chemical Engineering Lectures: Case Study: Ethyl Lactate Production. AIChE Annual Meeting. Universidad Nacional de Colombia.
- Vu, D., Kolah, A., Ashtana, N., Peereboom, L., Tira, C., & Miller, D. (2005). Oligomer distribution in concentrated lactic acid solutions. *Fluid Phase Equilibria*, 236(1), 125-135.
- Wee, Y., Kim, J., & Ryu, H. (2006). Biotechnological production of lactic acid and its recent applications. *Food Technology and Biotechnology*, 44(2), 163-172.
- World Bank Group. (2014). GEM Commodities. Obtenido de Databank: [http://databank.worldbank.org/data/views/variableselection/selectvariables.aspx?source=global-economic-monitor-\(gem\)-commodities](http://databank.worldbank.org/data/views/variableselection/selectvariables.aspx?source=global-economic-monitor-(gem)-commodities)
- Wuhan Goutai Hongfa Commodity Co. Ltd. (2015). *Sulfuric Acid*. Obtenido de Main Products: http://www.whgthf.com/details_p.asp?id=65
- Zeki, N. S. A., Al-Hassani, M. H., & Al-Jendeel, H. A. (2010). Kinetic study of esterification reaction. *Al-Khwarizmi Engineering Journal*, 6, 33-42.

Zhang, Y., Ma, L., & Yang, J. (2004). Kinetics of esterification of lactic acid with ethanol catalyzed by cation-exchange resins. *Reactive and Functional Polymers*, 61, 101.