

Producción de acroleína en Colombia a partir de glicerol crudo, usando zeolita MFI como catalizador

Serna Restrepo Camilo ^a,

González Mejía Carlos Alberto ^b

^a Estudiante de Ingeniería de Procesos, Universidad EAFIT, Medellín Colombia

^b Profesor, Asesor del Proyecto de Grado, Operadores Logísticos El Alquimista, Medellín, Colombia

Resumen

Con el fin de dar un valor agregado a la glicerina cruda obtenida en Colombia, se diseñó, simuló y mejoró una planta de producción para la obtención de Acroleína. Para disminuir costos en la purificación de la glicerina se optó por no llevarla hasta un grado de 100% pureza sino que se decidió dejarla con metanol residual y llevar la mezcla en cuestión a un reactor de lecho empacado (PBR) para así originar las reacciones de deshidratación, utilizando como catalizador una zeolita MFI ZSM-5. Con esta zeolita fue posible lograr una conversión total del glicerol y obtener una selectividad de acroleína de 43,52% en el caso mejorado. Esto fue posible redimensionando el reactor para lograr un espacio velocidad (WHSV) de 12h⁻¹. Se obtuvo una Tasa interna de Retorno (TIR) del 19% y un Valor Presente Neto (VPN) de USD 5.247.005 en el caso mejorado.

1. Introducción

La producción de combustibles renovables y alternativos como el biodiesel ha ido incrementando su importancia debido a la disminución en el uso de combustibles fósiles y el calentamiento global [1]. Se estima que para el año 2030 entre el 27% y el 40% del volumen de combustibles empleados en el transporte provendrán de biocombustibles [2]; el biodiesel es uno de los biocombustibles más representativos a nivel mundial y en su producción se genera un coproducto importante, el glicerol, el cual representa un 10% de los productos en este proceso. Con el fin de fortalecer la producción de biodiesel a partir de aceite de palma la escala de producción considerada para las plantas entregadas por el Estado Colombiano, corresponderían a una capacidad productiva de 20.000 L/día de los cuales aproximadamente 2.000 kg/día de glicerina serían obtenidos, dando como resultado un problema de sobreproducción de dicha especie química. En cuanto al mercado mundial de la glicerina se reporta una producción de unos 0,8 millones de toneladas, según datos del IFP (Institut Français du Pétrole), Francia, de las cuales unas 100.000 toneladas provienen de la producción de biodiesel. Según GIA (Global Industry Analysts, Inc) en el mercado mundial de glicerina se estimó en aproximadamente unos 2,2 millones de toneladas para el año 2015 [3]. Se debe tener en cuenta que resulta muy costoso refinar la glicerina cruda hasta una elevada pureza, especialmente para los pequeños y medianos productores de biodiesel. Se necesita, por lo tanto, analizar usos alternativos de la glicerina de baja calidad (Glicerina cruda) que le den un mayor valor agregado por lo que se procurará encontrar tecnologías disponibles y se estudiará la factibilidad de las que puedan aportar una solución real y sostenible a la problemática en el corto, mediano y largo plazo.

En 1930 la antigua “Degussa AG” desarrolló la primera síntesis de acroleína, por condensación de formaldehído con acetaldehído y en 1942 la primera planta de producción de acroleína entró en operación. A partir de entonces se han desarrollado otras técnicas, como la deshidratación de glicerina en un catalizador de alúmina a 100°C; o deshidratando glicerina comercial y ácido bórico calentando la mezcla y esperando la evaporación completa del agua. Con óxido crómico, óxido de platino, cobre o plata, como catalizadores, es posible deshidrogenar el alcohol alílico y convertirlo en acroleína. Otra forma de producción de acroleína es la oxidación directa del propileno, reacción en la cual se han empleado bastantes catalizadores a nivel industrial. [4]

Actualmente el proceso mas popular a escala industrial para obtener acroleína es el de oxidación de propileno en reactores de lecho fijo, donde el propileno puede lograr una conversión de hasta el 95%, operando a 2 atm y 350 °C [5]. Recientemente también se ha utilizado agua supercrítica y subcrítica como medio de reacción para la deshidratación del glicerol utilizando ácido sulfúrico como catalizador; los máximos rendimientos de acroleína obtenidos fueron de 56% y 81.1% (mol/mol) para agua supercrítica (380°C y 27.6MPa) y agua subcrítica (335°C y 20MPa) respectivamente [6]. Se sabe gracias a la literatura que la acroleína puede ser obtenida a partir de diferentes rutas químicas y diferentes materias primas, entre ellas una muy importante para este proyecto es la Glicerina, a partir de la cual la es posible producir dicha especie química mediante deshidratación catalítica [7].

Debido a la creciente producción biodiesel en los últimos años, la cantidad de glicerina en el mercado también ha ido aumentando, dando como resultado una disminución en su precio, en detalle, el precio del glicerol refinado cayó de 4300 USD/ton en el 2000 a unos 600 USD/ton en el 2010, sin embargo ha comenzado a valorizarse nuevamente en el mercado gracias a nuevos desarrollos que le han aportado mayor valor agregado, por lo que hoy es posible encontrarlo en el mercado internacional con un valor FOB (Libre a Bordo por sus siglas en inglés) de 850 USD/ton [8], sin embargo el glicerol crudo es posible encontrarlo en el mercado internacional con un valor FOB de 390 USD/ton. En el mercado colombiano se halló que el último año el precio de venta promedio del glicerol crudo fue de 144 USD/ton por lo que es posible obtener una ventaja competitiva por precio frente al mercado internacional para procesar esta especie química en este país [9].

El presente trabajo tiene como propósito presentar una alternativa de valor agregado para el glicerol crudo colombiano, sin necesidad de llevarlo a altos niveles de refinación con el fin de evitar el sobrecosto de este como materia prima del proceso, para esto se propone producir acroleína a partir de dicha especie, siendo el desafío principal de este proyecto definir la viabilidad técnica y económica del proceso en la etapa de reacción, ya que en esta a diferencia de los métodos convencionales se contará con la presencia de una especie química adicional, el metanol. Las cinéticas de reacción han sido estudiadas en reactores de lecho fluidizado por lo que el presente trabajo propone el mismo tipo de reactor para realizar la transformación de materia prima en producto de interés, además se realizó dicho análisis considerando el uso de un tipo de catalizador conocido como zeolita MFI, el cual es posible encontrarlo además en territorio colombiano [10].

2. Materiales y métodos

2.1 Especificaciones de Diseño

De la literatura fueron obtenidas las propiedades fisicoquímicas de las sustancias necesarias para diseñar el proceso de transformación de glicerina a acroleína: metanol [11], acroleína [12], acetaldehído [13], dimetiléter [14], zeolita MFI [15] y Glicerina cruda, la cual se calculó su composición considerando la transesterificación de los ácidos grasos contenidos, en promedio, en el aceite de palma de origen colombiano [16]. Dentro de esta información se encuentran las restricciones y regulaciones relacionados a estas sustancias. Se consultaron y obtuvieron además datos tales como mercado actual del aceite de palma en Colombia, del cual se produce biodiesel y por tanto glicerina, se consultó sobre los usos de la acroleína [17] [18], y su posición en el mercado, con el fin de analizar la viabilidad financiera del proyecto, se consultaron regulaciones y legislaciones ambientales en Colombia con el fin de determinar la ubicación de la planta propuesta en este trabajo, para esto se consideraron además rutas terrestres y marítimas de transporte. Para mas detalles consultar el Anexo 1.

Se definió un volumen de producción con base en la oferta nacional e internacional de biodiesel y ,por ende, la del glicerol y su disponibilidad en el mercado. La producción anual de biodiesel en Colombia se estima en 643 millones de litros, provenientes de los departamentos Cesar, Cundinamarca, Magdalena, Atlántico, Meta y Santander [19], es decir que se producen unos 64 millones de litros de glicerina al año en el país.

2.2 Diseño conceptual y simulación

El diseño conceptual de la planta se ve reflejado en los diagramas de entradas y salidas, de bloques y de flujo de proceso, en estos es posible encontrar el balance de masas del proceso incluidas las etapas de transformación química a causa de reacciones. Adicional se incorpora el diseño de los equipos y el análisis financiero de la planta y del proceso, realizados según las guías proporcionadas por Turton [20]. Los balances máxicos individuales por equipo fueron usados para determinar la composición de cada corriente en cada etapa del proceso, adicional a esto se plantearon los controles de proceso considerando las condiciones de operación de cada equipo y la información fisicoquímica de las corrientes involucradas en cada etapa. Los diagramas de flujo de proceso fueron dibujados según la norma estándar internacional ISO 10628 primera edición. El dimensionamiento de los equipos fue realizado según las reglas heurísticas aportadas por Walas [21] y utilizando las propiedades y condiciones de salida y entrada calculadas con las simulaciones en Aspen HYSYS V8.8. El diseño del reactor se diseñó considerando las cinéticas y ecuaciones de reacción propias del proceso ya que ocurren 5 reacciones simultáneas, su dimensionamiento se realizó utilizando WHSV, la densidad del catalizador y su fracción vacía, se utilizó la ecuación de Ergun para halar la caída de presión.

Para el caso base se diseñaron una torre de destilación para la purificación del glicerol crudo y cuatro para la purificación de los productos obtenidos tras deshidratarlo en el reactor de lecho fluidizado; para el caso mejorado se diseñaron 4 torres de destilación, las cuales hacen parte del proceso posterior a la deshidratación del glicerol crudo. Estas fueron diseñadas usando el modelo de Underwood-Fenske and Gilliland [22]. La torre de absorción para recuperar acroleína que sale como en estado gaseoso luego de la reacción fue diseñada considerando las ecuaciones de Kremser-Brown, Harlacher y las correlaciones de Billet [23]. Los equipos para la saponificación de grasas y neutralización de glicerol son reactores químicos, con el fin de facilitar los cálculos y el diseño se modelaron ambos como tanques agitados ya que este es un proceso que se lleva a cabo por lotes [22]. El diseño de los equipos se presenta a manera de ficha técnica, estas pueden ser encontradas en el Apéndice A.

El análisis económico fue realizado utilizando el índice CEPCI (2001) y se hizo la proyección de costos utilizando el índice actualizado al 2017 [24]. Se estimó el Costo de Manufactura (COM) calculando valores como: Capital fijo de inversión (FCI), Costo de Mano de Obra (C_{OL}), Costo de los servicios (C_{TU}), Costo de tratamiento de los residuos (C_{WT}), Costo de la Materia Prima (C_{RM}). Se calcularon además costos como cantidad de operarios requeridos (N_{oi}) y costos de adecuación de terreno (C_{GR}). Estos costos pudieron ser calculados luego de estimar el valor FOB de los equipos involucrados en el proceso. Con el fin de evaluar la viabilidad financiera, se calcularon el VPN, TIR y la Tasa Interna de Retorno Modificada (TIRM). Para el presente proyecto no se calculó el valor de las licencias y permisos necesarios, puesto que no es un valor fijo y no hace parte del alcance del presente trabajo.

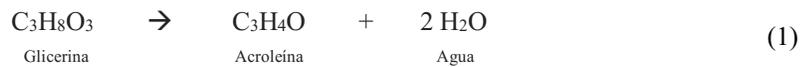
2.3 Simulación

El proceso fue simulado utilizando la herramienta Aspen HYSYS V8.8, debido a las sustancias y condiciones de operación se determinó que el paquete termodinámico que mejor se ajustaba al proceso era el NRTL extendido, ideal para la fase líquida, y Peng-Robinson, para la fase gaseosa. Estos modelos son apropiados para mezclas multi-componente que presentan diferentes puntos de ebullición y en los cuales entra en juego importante los equilibrios líquido-líquido (ELL) y líquido-vapor (ELV). Para ambos modelos fue necesario estimar los coeficientes binarios, esto se realizó mediante el método UNIFAC para ambos casos. Para validar las simulaciones, los resultados fueron comparados con casos de estudio encontrados en la literatura [25] [26] [27] [28] [29] [30].

El caso base se simuló partiendo de glicerina cruda, llevándola hasta grado Kosher (99.5% de pureza). Esta primera etapa es de gran importancia, pues la glicerina cruda contiene variadas impurezas, sin embargo es un proceso que no se realizó con rigurosidad, el reactor de saponificación (C-1) se simuló como un reactor de conversión y el decanter (F-1), el reactor de neutralización (C-2) y el filtro (F-2) fueron simulados como separadores de componentes (Component splitter). La saponificación se lleva a cabo en C-1, de allí pasa a F-1 con el fin de remover los componentes orgánicos como el jabón, la fase con glicerina continúa hasta C-2 donde se le adiciona ácido fosfórico para neutralizar la mezcla, de esta forma la corriente es pasada por F-2 donde las

sales son removidas. El filtrato es alimentado a una columna de destilación (K-1) en la cual se separan el Glicerol y metanol para así extraer en los fondos glicerina purificada.

La glicerina pura es mezclada con agua para hacerla pasar por el reactor de lecho fluidizado (C-3) y lograr la reacción química que dará como resultado la obtención de acroleína (ecuaciones 1 -4) Se trata de una reacción cinética en la cual no se considera la velocidad de transferencia de masa entre los componentes y el catalizador (MFI SZM-5). Los parámetros cinéticos de la ecuación de Arrhenius (ecuación 6), es decir, la energía de activación E_i y la constante A_i (Frecuencia de colisión) para cada reacción se reportan en la Tabla 1; estos fueron estimados por medio de presiones parciales, la fracción vacía del catalizador y su densidad para calcular las cinéticas en términos del volumen del reactor y no en términos de la masa del catalizador. El reactor fue dimensionado utilizando un WHSV de $2,4 \text{ h}^{-1}$ recomendado por la literatura para obtener conversiones del 100% de glicerina y selectividad de acroleína superiores a 90% [31], el caudal másico de entrada, la densidad del catalizador (720 Kg/m^3) y su fracción vacía (0,75) [32]. La caída de presión en el reactor se calculó utilizando la ecuación de Ergun [33].



$$K_i = A_i e^{\frac{E_i}{RT}} \quad (6)$$

Tabla 1. Parámetros cinéticos de reacciones de deshidratación de Glicerina y Metanol [30] [34].

	Factor de Frecuencia (A_i)	Energía de Activación (E_i)
	$\frac{\text{Kgmol}}{\text{Kg}_{\text{Catalizador}} \text{ s}}$	$\frac{\text{Kj}}{\text{Kgmol}}$
Ecuación 1	1,05E+04	2,70E+04
Ecuación 2	6,31E+04	6,62E+04
Ecuación 3	1,92E+02	1,05E+04
Ecuación 4	3,75E+04	3,79E+04
Ecuación 5	1,83E+03	4,82E+04

Los productos de la reacción son luego separados con el fin de purificar la acroleína obtenida, se comprimen y se enfrían para ser separados en un tambor flash (F-3) que divide los componentes en estado gaseoso y en

estado líquido en dos corrientes diferentes. La corriente gaseosa es transportada a una torre de absorción (F-3) para separar los gases condensables y los no condensables; la corriente líquida es llevada a una torre de destilación (K-3) y así eliminarle la mayor cantidad de agua posible, luego son separados los componentes livianos de los pesados en una consecuente torre de destilación (K-4). Luego de separar el acetaldehído, los fondos de K-4 son transportados a una siguiente torre de destilación (K-5), en esta se realiza una destilación extractiva; para lograr esta destilación se adicionó glicerina el cual ayuda a romper el azeótropo agua-acroleína formada en estas condiciones [35], para luego purificar la acroleína que es obtenida de K-5. Los fondos de K-5 consisten en una mezcla de Glicerina y agua, por lo que se decidió recuperar esta glicerina pasándola por una torre de destilación adicional (K-6), como destilado se obtiene agua y de los fondos es posible obtener glicerina pura, esta se reintegra al proceso al ingresarla en el primer plato de K-5.

En la destilación azeotrópica se añade un compuesto adicional a la mezcla que sirve como agente de separación, este actúa al tener un punto de ebullición mas elevado que el de los compuestos en interacción azeotrópica, en este caso glicerol (290°C) en condiciones estándar. Esta especie química no forma azeótropo ni con agua ni con acroleína. Para verificar el comportamiento líquido-líquido-vapor de esta mezcla ternaria se utilizó el software CHEMCAD V6.3.1 con el fin de construir una curva residual utilizando el paquete termodinámico NRTL, esto permitió corroborar que no se formase azeótropo con la glicerina, dicha curva se muestra en la figura 1. Este diagrama ternario permite evidenciar que la acroleína forma parte del destilado, en este caso de K-5 y que el agua forma parte de los fondos junto con la glicerina.

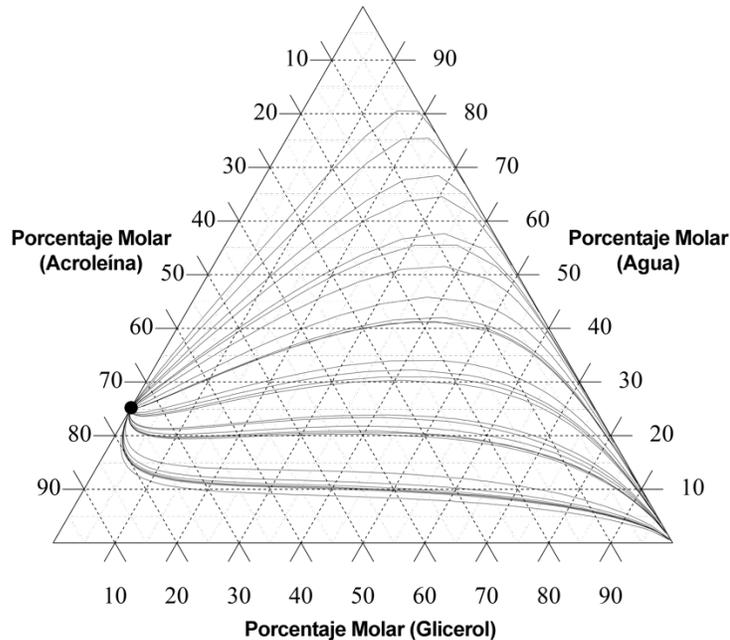


Figura 1. Curva residual Acroleína/Agua/Glicerol a 11.03 bar, curva binodal a 80°C. Glicerol = 400.8°C, agua = 184.2°C, acroleína = 146°C. Azeótropo (acroleína, agua) = (74.8%, 25.2%) a 139.1°C.

2.4 Mejoras del proceso

La propuesta de valor principal de este proyecto consiste en evitar sobrecostos en la purificación de la glicerina para poder lograr una mayor rentabilidad en la producción de acroleína. A diferencia del caso base, descrito en los ítems anteriores, el proceso mejorado se diseñó eliminando la torre de destilación K-1 que purifica la glicerina al removerle el metanol, es decir, esta mejora pretende que la corriente que sale de F-2 se caliente y pase directamente a C-3 para dar las reacciones de deshidratación, de glicerina a acroleína y metanol a dimetiléter (ecuaciones 1-5). Para simular esto fue necesario implementar reacciones cinéticas que no consideraran la velocidad de transferencia de masa entre los componentes y el catalizador, además de verificar

que en estas condiciones se pudiesen dar simultáneamente sin una evitar la reacción de la otra. Fue necesario revisar también, con ayuda de la literatura, que el metanol no fuese a reaccionar en hidrocarburos según el mecanismo de piscina de hidrocarburos [36] [37] [38]. Los parámetros cinéticos de la ecuación de Arrhenius (ecuación 6), es decir, la energía de activación E_i y la constante A_i (Frecuencia de colisión) para cada reacción del caso mejorado se reportan en la Tabla 1. El reactor fue dimensionado considerando un WHSV de $12h^{-1}$ ya que aumenta la selectividad de la acroleína aunque se deba sacrificar conversión de la glicerina [31], esto se pensó con el fin de desplazar la reacción hacia la acroleína y no hacia el dimetiléter.

Al eliminar K-1 fue necesario incrementar el número de platos en K-3 con el fin de lograr la extracción de agua suficiente del proceso para lograr las condiciones requeridas en las torres de destilación subsecuentes, el resto de torres permanecieron con la misma cantidad de platos y el dimensionamiento de los equipos permaneció similar al del caso base, ya que el caudal o condiciones de operación permanecieron similares a este.

Debido a la especie química adicional que reacciona en C-3 en el caso mejorado (Metanol) se evidenció la formación de dimetiléter, es por esto que fue necesario corroborar que en las condiciones a las cuales se da el proceso productivo no se formasen azeótropos adicionales con dicha especie química, por esto se realizaron curvas residuales con el software CHEMCAD para diferentes interacciones químicas, fue posible corroborar que el único azeótropo que se presenta es el ya mencionado acroleína-agua. Estas gráficas de equilibrio es posibles consultarlas en el Anexo 2.

3. Resultados y análisis

Las especificaciones de diseño del proyecto se reportan en el Anexo 1. El país en el cual se pretende llevar a cabo dicho proyecto es Colombia y se escogió Santa Marta para ubicar la planta de producción, esto debido a su cercanía con puerto, disponibilidad de recursos, infraestructura logística para transporte terrestre, aéreo y marítimo y cercanía a zona franca. No existen en la actualidad en Colombia regulaciones específicas para la acroleína, sin embargo, la nación se acoge a decretos y normatividades que regulan el transporte y almacenamiento de sustancias peligrosas, estos son el decreto 1070 de 2015 (por medio del cual se expide el decreto único reglamentario del sector transporte) y la NTC 1692 de 2015 (transporte de mercancías peligrosas, definiciones, clasificación, marcado, etiquetado y rotulado).

El volumen de producción se definió en 5373 y 5446 toneladas anuales de acroleína para el caso base y el caso mejorado respectivamente; esto equivale a unos 6,37 y 6,45 millones litros anuales aproximadamente. Esta es una producción superior a la demanda nacional, por lo cual se deben acoger políticas para exportar a países que así lo demanden. Para ver mas detalles del mercado de la acroleína consultar el Anexo 1.

3.1 Diseño Conceptual

Se obtuvo el diagrama de entradas y salidas de todo el proceso, tanto para el caso base como para el caso mejorado. Se construyeron los diagramas de bloques y de flujo de proceso para ambos casos. Gracias a esto fue posible evidenciar que para ambos casos la acroleína no es el único producto, tal como se observa en las figuras 2 y 3. El acetaldehído puede ser un producto de valor en el mercado aumentando el potencial económico del proceso y haciéndolo mas atractivo en el mercado.

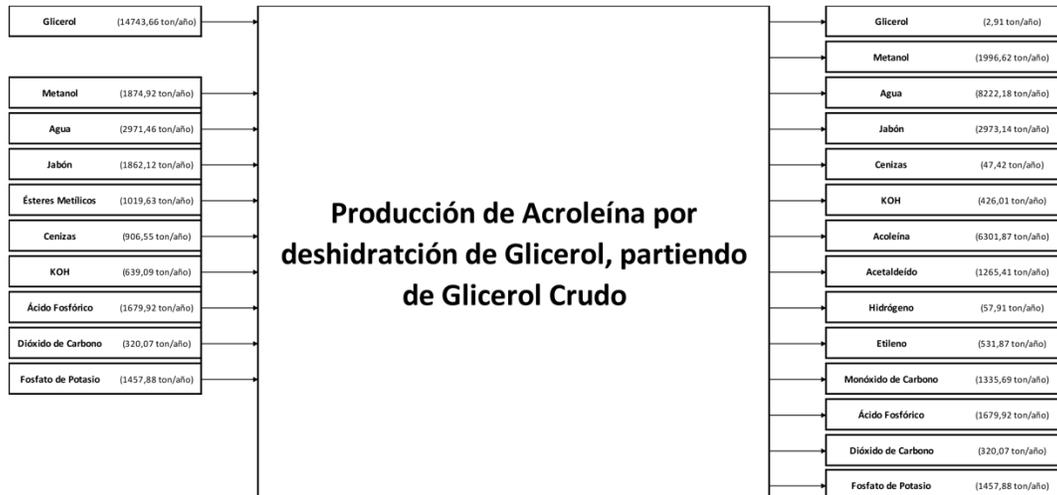


Figura 2. Diagrama de entradas y salidas caso base.

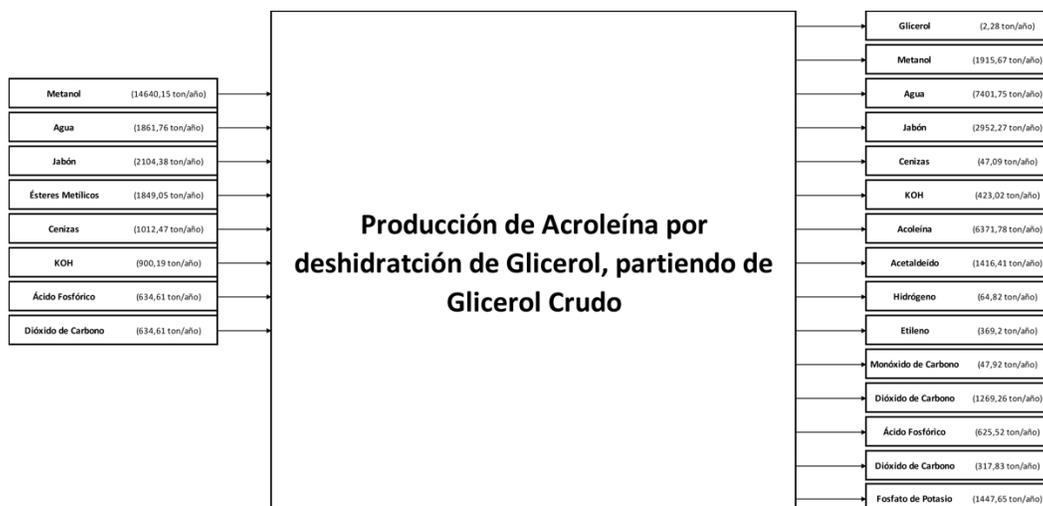


Figura 3. Diagrama de entradas y salidas caso mejorado.

3.2 Simulación de equipos y Planta

Se cuenta con 3 reactores para ambos casos, C-1 que representa un reactor de saponificación, C-2 que representa un reactor de neutralización de glicerol y C-3 que representa el reactor PBR, en el cual se da la deshidratación de glicerol para el caso base, y la deshidratación del glicerol y metanol para el caso mejorado; en ambos casos se ha de contar con presencia de zeolita MFI como catalizador en C-3, ya que este es el encargado, junto con las condiciones de operación, de dar selectividad de acroleína durante la reacción. El servicio industrial para este equipo es vapor de baja presión.

El proceso comienza con la saponificación de ésteres en C-1 a 25°C, en este se adiciona Hidróxido de potasio diluido en metanol. Los componentes son bombeados por una bomba centrífuga (P-1) a un decantador (F-1) donde se remueven por gravedad los orgánicos como jabón. El proceso continúa con una neutralización de sales en C-2, en este es necesario adicionar ácido fosfórico, los productos de este reactor son bombeados por una bomba centrífuga (P-2) a un filtro para remover las sales neutralizadas, luego de este la composición de la corriente consta únicamente de agua, metanol y glicerina; esta corriente es llevada a K-1 donde se extrae el metanol del proceso para el caso base, de esta forma en los fondos se recupera glicerina pura (99,96%) esta es calentada por un intercambiador de calor (W-1) y mezclada con agua hasta un 95% de pureza, así es enviada a

C-3 para dar paso a la reacción de deshidratación. En el caso mejorado los productos filtrados de F-2 son bombeados por P-2 y calentados por W-1 para ser enviados directamente a C-3, en el cual se lleva a cabo la deshidratación catalítica de glicerina y metanol.

C-3 tuvo un volumen calculado de 4.4 m³ para el caso base y de 0.9 m³ para el caso mejorado, puesto que al existir otra especie química en reacción simultánea se optó por aumentar la selectividad de acroleína, pasando de 81% a 85% respectivamente, adicional se disminuyó la selectividad en otras especies de 11% a 5% respectivamente. El dimensionamiento del reactor para estos casos debe ser entre 0.9m³ y 4.5m³ con el fin de asegurar los WHSV requeridos [25] [31]. A la salida del reactor los productos son recibidos por un compresor centrífugo (V-1) el cual aumenta la presión de la corriente en 10bar. La corriente es pasada por un intercambiador de tubos y coraza (W-4) antes de separar los líquidos de los gases en K-2, los cuales son pasados por una torre de absorción de 10 etapas (F-3). El proceso de absorción es realizado con agua, la cual es removida en gran cantidad por K-3, la cual es construida con 10 platos para el caso base y con 20 para el caso mejorado. Se usa vapor de baja presión como servicio industrial. En K-4 se logran separar los gases ligeros, como lo es el acetaldehído, estos son extraídos por la parte superior de la torre y enfriados con agua. Los fondos son pasados por el rehervidor, el cual usa vapor de baja presión como servicio, así la corriente continúa a K-5 donde se da lugar a la destilación extractiva con ayuda de glicerina. En K-5 el calentamiento se da por vapor de baja presión, con estas condiciones se rompe el azeótropo acroleína-agua. Los fondos son enviados a K-6 con el fin de recuperar la glicerina invertida en K-5 y seguirla reincorporando en el proceso de extracción. Esta columna usa vapor de baja presión y agua de enfriamiento como servicios industriales. La descripción del proceso es posible apreciarla en con mayor detalle en los diagramas de proceso (Apéndice B). Las fichas técnicas de los equipos diseñados pueden ser consultadas en el apéndice A. Por efectos de simplicidad los equipos precedentes a K-1 para ambos casos poseen la misma ficha técnica ya que no fue necesaria su modificación.

Debido a la salinidad de la zona [39] y a las sustancias corrosivas involucradas en el proceso (Acroleína) se decidió construir los equipos en acero inoxidable (SS) ya que no es fácilmente corroído por la sal [40] ni por la acroleína [41], además es capaz de soportar altas temperaturas (450°C).

3.3 Costeo de equipos y Planta

El costeo de los equipos (C_{BM}) se utilizó para calcular el costo total (C_{TM}), para esto se estimó el precio de adecuación (C_{GR}) y compra terreno, con base en el POT de Santa Marta, gracias este fue posible además encontrar la zona adecuada para la ubicación de la planta (Ver Anexo 1). El C_{GR} para el caso de este proyecto se toma como el valor de la inversión inicial (FCI); Para el caso base el C_{GR} actualizado con CEPCI 2017 es de 2.042 MM USD, los costos por mano de obra (C_{OL}) son de 1.266 MM USD/año, el costo de tratamiento de residuos (C_{WT}) es de 12.351 MM USD/año, el costo de servicios industriales (C_{UT}) es de 35.689 MM USD/año, el costo estimado de materias primas (C_{RM}) es de 0,49 MM USD/año por lo que el costo de manufactura (C_{OM}) se estima en 62,3 MM USD/año. Los costos mas elevados son los servicios industriales, esto debido a los procesos requeridos para purificar las especies químicas de interés, además de los gastos generales en servicios industriales.

El flujo de caja fue estimado para un periodo de 12 años, se considera que el arranque de planta se da en el segundo año, de igual manera se considera una depreciación de 10 años según lo indica por Turton [20] y considerando un interés anual efectivo del 10% para ambos casos. En la figura 5 es posible observar que el caso mejorado tiene mayor rentabilidad, esto debido a la eliminación de una unidad (K-1) y a la disminución del tamaño de C-3, esto afecta directamente los precios de construcción y de operación pues en este caso son menores. Los costos por grupos de equipos y de la planta en general es posible evidenciarlos en las figuras 6 y 7.

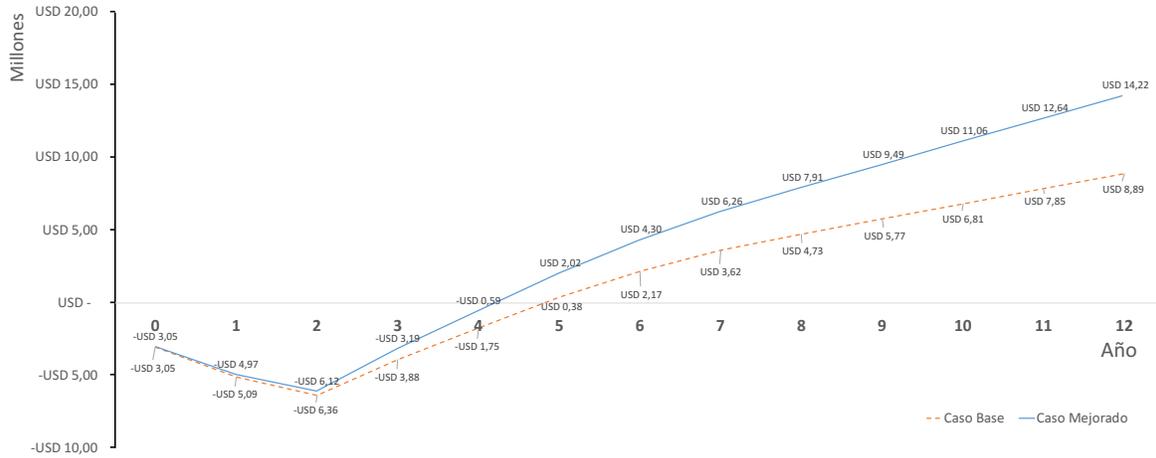


Figura 4. Flujo de caja con TIR para ambos casos, periodo estimado de 12 años.

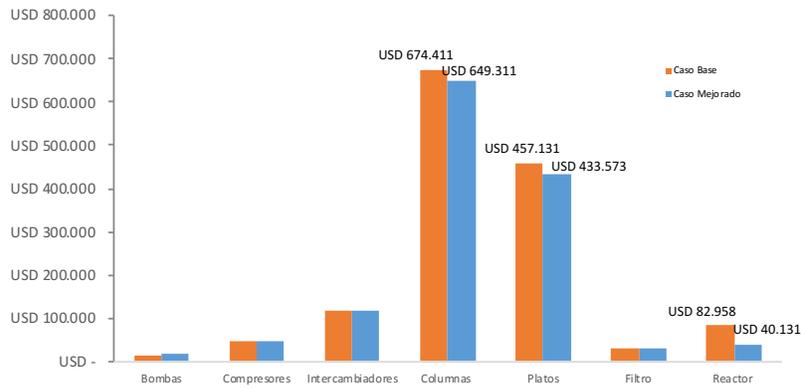


Figura 5. Costo por grupo de equipos para ambos casos.

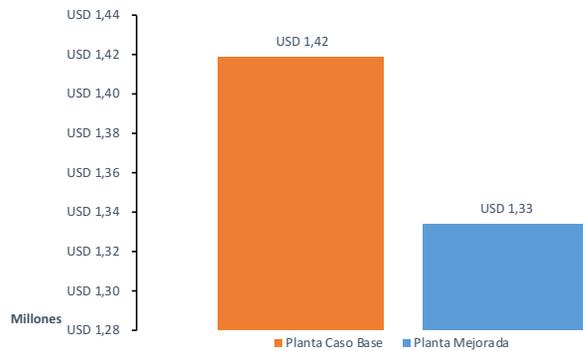


Figura 6. Costo total de planta para cada caso de estudio.

Para ambos casos se calculó también el valor presente neto (VPN), se evidencia nuevamente un valor mas elevado para el caso mejorado que para el caso base, 5.25 MM USD y 2.50 MM USD respectivamente (ver figura 8). Los precios de venta de a acroleína y el acetaldehído fueron fijados según la información actual del mercado [42].

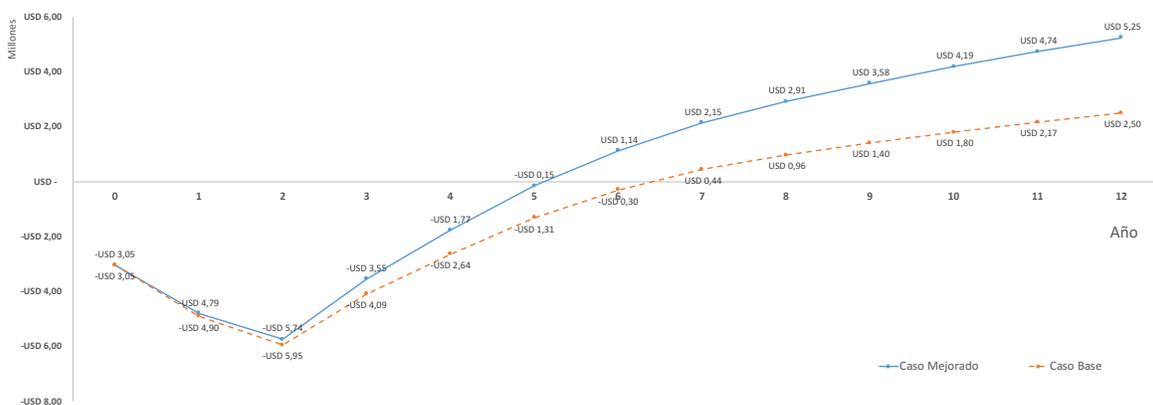


Figura 7. VPN para ambos casos, periodo de 12 años.

El reactor operó para ambos casos en condiciones isobáricas puesto que la ecuación de Ergun mostró, para las condiciones de estos casos de estudio, que la caída de presión es de casi 0 igual a cero bar. La temperatura promedio de operación del reactor en el caso base fue de 188°C para el caso base, con un gradiente de temperatura de -14.6°C. En el caso mejorado la temperatura promedio de operación fue de 167°C, pero con un gradiente de temperatura de -110.4°C. Se logró obtener una selectividad de acroleína de 42,74% para el caso base y 43,52% para el caso mejorado. Es importante mantener estas condiciones de operación, puesto que a mayores temperaturas y con catalizadores tipo zeolita, existe la posibilidad de convertir el metanol en hidrocarburos [37] [36]. Se consultó la literatura con el fin de corroborar la inexistencia de reacciones alternas que ocasionaran problema, la única que se encontró fue la formación de acetales, sin embargo, aunque se cuente con la presencia de las sustancias precedentes para su formación, no se dan las condiciones necesarias para que esto ocurra [43].

4. Conclusiones

Es una gran oportunidad el utilizar la glicerina obtenida como coproducto en la producción de biodiesel, ya que esta puede ser usada como alternativa en la producción de diversas sustancias, una de ellas la acroleína, la cual es obtenida hoy en día por oxidación del propileno obtenido del petróleo. Esta oportunidad ha sido observada por lo que se diseñó, simuló y mejoró una planta que permitiera la conversión de glicerina en acroleína.

El proceso más costoso y necesario para deshidratar glicerol para convertirlo en acroleína es que este debe ser completamente purificado, lo que implica en grandes costos monetarios y energéticos. Si bien este proceso es viable económicamente es importante buscar alternativas que reduzcan este costo operativo. El presente trabajo sustenta que, si existe viabilidad técnica para producir acroleína a partir de glicerina sin necesidad de llevarlo a un grado de pureza del 100%, es por esto que el caso mejorado aquí presentado presentó las condiciones y reacciones para realizar la deshidratación de la glicerina sin estar 100% pura, en este caso se llevó a reacción con impureza de metanol, el cual se ha deshidratado también para producir dimetiléter. Se tuvieron en cuenta las cinéticas y parámetros para garantizar que el catalizador (Zeolita MFI) aumentase la selectividad hacia la acroleína.

Los costos en equipos y totales fueron reducidos del caso base al caso mejorado tras lograr la disminución en el tamaño del reactor y eliminar una torre de destilación. La tasa Interna de retorno aumentó de 9.27% a 19% del caso base al caso mejorado respectivamente. Así mismo ocurrió con el VPN, el cual aumentó de USD 2.498.312 USD a USD 5.247.005. Efectivamente se diseñó, simuló y mejoró un proceso para la obtención de acroleína a partir de glicerina cruda en Colombia, utilizando zeolita MFI como catalizador.

5. Tabla de Anexos o Apéndices

Tabla 2. Documentos adicionales incluidos con el proyecto de grado.

Nombre	Desarrollo (propio/terceros)	Tipo de Archivo	Enlace google drive (https://goo.gl/)
Anexo 1	Terceros	.pdf	https://goo.gl/5mrtRj
Anexo 2	Terceros	.pdf	https://goo.gl/Vjcxgp
Apéndice A	Propio	.pdf	https://goo.gl/U53jsY
Apéndice B	Propio	.pdf	https://goo.gl/XvkPMU
Apéndice C	Propio	.pdf	https://goo.gl/4kdKzF
Base Case 2018104	Propio	.xml	https://goo.gl/po7rX7
Improved Case 2018104	Propio	.xml	https://goo.gl/fsqVLN

Referencias

- [1] A. Konaka, T. Tago, T. Yoshikawa, H. Shitara, Y. Nakasaka y T. Masuda, «Conversion of Biodiesel-Derived Crude Glycerol into Useful Chemicals over a Zirconia-Iron Oxide Catalyst,» *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 52, pp. 15509-15515, 2013.
- [2] Biofuels vision 2030, «Research and Innovation,» Comisión Europea, N.D N.D N.D. [En línea]. Available: https://ec.europa.eu/research/energy/pdf/draft_vision_report_en.pdf. [Último acceso: 01 03 2018].
- [3] V. A.-L. S. V. W. B. d. O. Alexandre Bevilacqua Leoneti, «Glycerol as a by-product of biodiesel production in Brazil: Alternatives for the use of unrefined glycerol,» *ELSEVIER*, vol. 45, pp. 138-145, 2012.
- [4] F. G. Hernández, «Producción de Acroleína a partir de la oxidación parcial de Propileno, usando un sistema catalítico Sb-Sn-O,» Ciudad de México, 1997.
- [5] G. a. Overcash, «Acrolein from propylene and oxygen from air [107- 02-8],» *Chemical Life Cycle Database*, 2016.
- [6] I. B. G. G. C. S. Bildea y G. B. , «Design and performance evaluation of a plant for glycerol conversion to acrolein,» University polytechnica of bucharest, [En línea]. Available: http://www.eemj.icpm.tuiasi.ro/pdfs/vol14/no3/full/2_996_Banu_14.pdf.
- [7] Universidad Tecnológica Nacional, «Craqueo catalítico,» Facultad regional Rosario, [En línea]. Available: <http://www.modeladoingenieria.edu.ar/mei/repositorio/catedras/pii/CRAQUEOCATALITICO.pdf>.
- [8] Oleoline, «Glycerine Market Report June 2018,» HBI Group, Hong Kong, 2018.
- [9] Comisión de Regulación de Energía y Gas, «Estudio de mercados internacionales de biocombustibles con énfasis en alcohol anhidro y biodiésel de palma,» Bogotá, 2015.
- [10] J. F. G. Diaz, *Zeolitas naturales colombianas de la formación Combia, municipio de La Pintada: mineralogía, caracterización y aplicaciones*, Medellín: Universidad Nacional de Colombia, 2017.
- [11] Metanol, «Trabajo, Instituto Nacional de Seguridad y Salud en el Trabajo,» 2017. [En línea]. Available: <http://www.insht.es/InshtWeb/Contenidos/Documentacion/FichasTecnicas/FISQ/Ficheros/0a100/nspn0057.pdf>.
- [12] ACROLEÍNA, «Trabajo, Instituto Nacional de Seguridad y Salud en el Trabajo,» 2017. [En línea]. Available: <http://www.insht.es/InshtWeb/Contenidos/Documentacion/FichasTecnicas/FISQ/Ficheros/0a100/nspn0090.pdf>.
- [13] ACETALDEHÍDO, «Instituto Nacional de Seguridad y Salud en el Trabajo,» 2003. [En línea]. Available: <http://www.insht.es/InshtWeb/Contenidos/Documentacion/FichasTecnicas/FISQ/Ficheros/0a100/nspn0009.pdf>.

- [14] Dimetil_eter, «ASQUIM,» 2007. [En línea]. Available: http://www.asiquim.com/nwebq/download/HDS/Dimetil_eter.pdf.
- [15] Z. ZSM-5, «Litian Chemocal CO. LTD,» 2017. [En línea]. Available: <http://www.litianchem.cn>.
- [16] S. M. Rincón y D. M. Martínez, «Análisis de las propiedades del aceite de palma en el desarrollo de su industria,» *PALMAS*, vol. 30, n° 2, pp. 11-24, 2009.
- [17] Grand View Research, «Methionine Market To Reach \$7.26 Billion By 2022,» 6 2016. [En línea]. Available: <http://www.grandviewresearch.com/press-release/global-methionine-market>. [Último acceso: 14 8 2017].
- [18] Nexant Inc., «Nexant's ChemSystems, PERP Program Report, Acrylic Acid (04/05-6), July 2006.,» Nexant Chem Systems, San Francisco, 2006.
- [19] Federación Nacional de Biocombustibles de Colombia, «Biocombustibles Hoy No. 147,» FedeBiocombustibles, 27 04 2016. [En línea]. Available: <http://www.fedebiocombustibles.com/nota-web-id-2543.htm>.
- [20] R. Turton, Analysis, Synthesis and Design of Chemical Processes, 3a ed., Boston: Pearson Education, Inc., 2009.
- [21] S. M. Walas, Chemical Process Equipment, Selection and Design, Boston: Butterworth-Heinemann, 2012.
- [22] L. T. Biegler, I. E. Grossmann y A. W. Westerberg, Systematic Methods of Chemical Process Design, New Jersey: Prentice Hall PTR, 1999.
- [23] R. Billet, Packed Towers in Processing and Environmental Technology, Weinheim: Die Deutsche Bibliothek, 1995.
- [24] S. Jenkins, «CEPCI UPDATES: JANUARY 2018 (PRELIM.) AND DECEMBER 2017 (FINAL),» Chemical Engineering Essentials for the CPI Professionals, 19 03 2018. [En línea]. Available: <https://www.chemengonline.com/cepci-updates-january-2018-prelim-and-december-2017-final/>.
- [25] Y. A. Castañeda, S. Builes y D. Acosta, «Process Design, Simulation and Optimization of Acrolein Production from Bioglycerol,» Universidad EAFIT, Medellín, 2016.
- [26] A. Talebian-Kiakalaieh, N. A. S. Amin y H. Hezaveh, «Glycerol for renewable acrolein production by catalytic dehydration,» *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 40, p. 28–59, 2014.
- [27] A. Ülgen, W. F. Hölderich y M. Martin, «Conversion of glycerol to the valuable intermediates acrolein and allyl alcohol in the presence of heterogeneous catalysts,» Universidad Técnica de Aquisgrán, Aquisgrán, 2009.
- [28] Z. C. Li, X. Q. Chunhua y S. J. Chen, «Process for preparing acrolein by glycerin dewatering». China Patente CN101070276B, 31 05 2007.
- [29] H. Zhang, Z. Hu, L. Huang, H. Zhang, K. Song y L. Wang, «Dehydration of Glycerol to Acrolein over Hierarchical ZSM-5 Zeolites: Effects of Mesoporosity and Acidity,» *ACS Catalysis*, vol. 5, p. 2548–2558, 2015.
- [30] I. Banu, G. Guta, C. S. Bildea y G. Bozga, «DESIGN AND PERFORMANCE EVALUATION OF A PLANT FOR GLYCEROL CONVERSION TO ACROLEIN,» *Environmental Engineering and Management Journal*, vol. 14, n° 3, pp. 509-517, 2015.
- [31] H. Zhang, Z. Hu, L. Huang, H. Zhang, K. Song, L. Wang, Z. Shi y J. Ma, «Dehydration of Glycerol to Acrolein over Hierarchical ZSM-5 Zeolites: Effects of Mesoporosity and Acidity,» *ACS Catalysis*, vol. 5, p. 2548–2558, 2015.
- [32] ACS Material, *ACS Material Mesoporous Molecular Sieve ZSM-5 Catalyst*, Pasadena, 2018.
- [33] S. Ergun, «Fluid flow through packed columns,» *Chemical Engineering Progress*, vol. 48, n° 2, pp. 89-94, 1952.
- [34] M. Migliori, A. Aloise y G. Giordano, «Kinetic Analysis of Methanol to Dimethyl Ether Reaction over H-MFI Catalyst,» *Industrial & Engineering Chemistry research*, vol. 53, n° 38, p. 14885–14891, 2014.
- [35] T. W. Eyazas, Oakland y H. d. V. Finch, «DRYNG OFACROLEN BY EXTRACTIVE SEPARATION WITH GLYCEROL». Estados Unidos Patente 2767216, 16 10 1956.

- [36] M. Bjørgen, F. Joensen, M. S. Holm, U. Olsbye, K.-P. Lillerud y S. Svelle, «Methanol to gasoline over zeolite H-ZSM-5: Improved catalyst performance by treatment with NaOH,» *Journal Of Catalysis*, vol. 345, pp. 43-50, 2008.
- [37] M. Bjørgen, S. Svelle, F. Joensen, J. Nerlov, S. Kolboe, F. Bonino, L. Palumbo, S. Bordiga y U. Olsbye, «Conversion of methanol to hydrocarbons over zeolite H-ZSM-5: On the origin of the olefinic species,» *Journal of Catalysis*, vol. 294, pp. 195-207, 2007.
- [38] T. Liang, J. Chen, Z. Qin, J. Li, P. Wang, S. Wang, G. Wang, M. Dong, W. Fan y J. Wang, «Conversion of Methanol to Olefins over H-ZSM-5 Zeolite: Reaction Pathway is Related to the Framework Aluminum Siting,» *ACS Catalysis*, pp. 1-63, 2016.
- [39] B. Chico, E. Otercr, L. Mariaca y y. M. Morcillo, «La corrosión en atmósferas marinas. Efecto de la distancia a la costa,» *Revista de Metalurgia*, pp. 71-74, 1998.
- [40] H. H. UHLIG y M. C. MORRILL, «Corrosion of 18-8 Stainless Steel in Sodium Chloride Solutions,» vol. 33, n° 7, pp. 875-880, 06 1941.
- [41] GRACO, «CHEMICAL COMPATIBILITY,» 2013. [En línea]. Available: http://www.graco.com/content/dam/graco/ipd/literature/misc/chemical-compatibility-guide/Graco_ChemCompGuideEN-B.pdf.
- [42] BuyersGuideChem, «Acrolein,» BuyersGuideChem, [En línea]. Available: https://www.buyersguidechem.com/chemicalproperty_720037838258.html. [Último acceso: 30 05 2018].
- [43] Florida State University, «Lecture 15 Notes—BCH 4053—Summer 2000,» Florida State University, Tallahassee, 2000.
- [44] «US crude glycerine prices could dip as spring nears,» Independent Chemical Information Service (ICIS), 14 02 2018. [En línea]. Available: <https://www.icis.com/resources/news/2018/02/14/10193613/us-crude-glycerine-prices-could-dip-as-spring-nears/>. [Último acceso: 01 05 2018].