



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA

CAMPUS D'ALCOI

*Diseño de un reactor de
transesterificación para la
obtención de biodiésel a partir
de aceites vegetales.*

MEMORIA PRESENTADA POR:

David Maset Gimeno

TUTORES:

César Quijada Tomás

Salvador Cayetano Cardona Navarrete

GRADO EN INGENIERÍA QUÍMICA

Convocatoria de defensa: *Julio 2016*

Índice

1	Introducción.	1
1.1	Uso de biodiésel en España.	1
1.2	Propiedades de los aceites vegetales.	5
1.3	Aceites vegetales no refinados en la producción de biodiésel.	7
1.4	Reacciones de transesterificación.	7
1.4.1	Transesterificación con catálisis ácida.	7
1.4.2	Transesterificación con catálisis básica homogénea.	8
1.4.3	Transesterificación con alcohol en condiciones supercríticas.	10
1.5	Separación de fases y purificación de productos.	10
1.6	Simuladores de procesos.	12
2	Objetivos.	15
3	Parte experimental.	17
3.1	Montaje.	17
3.2	Metodología.	18
3.3	Análisis de propiedades.	19
3.3.1	Valor ácido.	19
3.3.2	Valor de saponificación.	20
3.3.3	Determinación de jabones y catalizador.	21
3.3.4	Glicerina libre, total y combinada.	22
3.3.5	Viscosidad.	24
3.3.6	Resumen de propiedades.	24
3.4	Resultados.	26
4	Modelo cinético para la transesterificación por catálisis básica homogénea.	29
4.1	Mecanismo de reacción de transesterificación por etapas.	30
4.2	Reacción global de transesterificación.	32
4.2.1	Modelo cinético para la reacción global de transesterificación.	32
4.2.2	Ajuste de parámetros para la reacción global de transesterificación.	33
4.2.3	Validación del modelo obtenido con datos experimentales.	39
5	Diseño de la planta piloto.	43
5.1	Diseño del reactor.	43
5.2	Simulación del reactor.	44
5.3	Tren de separación.	48
6	Estimación económica de la planta piloto.	53
6.1	Coste de equipos.	53
6.1.1	Reactor.	53
6.1.2	Columna de destilación.	54
6.1.3	Separadores.	55
6.1.4	Tanques	56
6.1.5	Bombas	57
6.1.6	Intercambiador de calor.	58
6.1.7	Total equipos.	58
6.2	Costes en electricidad.	60

6.3	Costes en agua.	60
6.4	Costes de explotación.	60
6.5	Balance total.	62
7	Conclusiones.	64
	Apéndices	66
A	Análisis de propiedades.	66

Índice de figuras

1	Consumo de energía primaria en España (2014).	2
2	Diagrama de flujo: Producción de biocombustibles.	3
3	Uso de biocombustibles en vehículos por Comunidad Autónoma en España.	5
4	Composición de aceites vegetales en ácidos grasos.	6
5	Reacciones de transesterificación para la obtención de biodiesel.	8
6	Reacción global de transesterificación.	9
7	Mecanismo de catálisis básica en la transesterificación de triglicéridos	10
8	Mezcla en reposo una vez completada la reacción.	12
9	Equipo empleado para la producción de biodiésel.	17
10	Metodología empleada en la producción de biodiésel.	19
11	Efecto de la intensidad de mezcla y el tiempo de reacción.	29
12	Efecto de concentración de catalizador y el tiempo de reacción.	30
13	Simulación modelo cinético por etapas.	32
14	Ajuste de parámetros cinéticos para la reacción global de transesterificación a 40°C.	34
15	Ajuste de parámetros cinéticos para la reacción global de transesterificación a 40°C (Concentraciones normalizadas).	35
16	Ajuste de parámetros cinéticos para la reacción global de transesterificación a 40°C (Concentraciones normalizadas).	36
17	Linealización de la ecuación de Arrhenius para k_7	38
18	Linealización de la ecuación de Arrhenius para k_8	38
19	Comprobación de la simulación del modelo cinético por etapas.	41
20	Dimensiones del reactor de transesterificación para la planta piloto.	44
21	Reactor de transesterificación en ProMax.	45
22	Fracción molar de triglicérido a la salida del reactor.	45
23	Fracción molar de metanol a la salida del reactor.	45
24	Fracción molar de biodiésel a la salida del reactor.	46
25	Fracción molar de glicerina a la salida del reactor.	46
26	Efecto del volumen del reactor en la obtención de biodiésel.	46
27	Efecto de la relación metanol/aceite en la conversión del triglicérido.	47
28	Efecto del caudal molar de entrada al reactor en la obtención de biodiésel.	48
29	Diagrama de proceso: Producción y purificación de biodiésel y glicerina.	49
30	Reactor continuo de tanque agitado con camisa.	53
31	Columna de destilación con condensador y calderín.	54
32	Separador Gas/Líquido tipo paleta.	55
33	Tanque de acero inoxidable.	56
34	Bomba Wilo STAR-ZD 25/6 EM.	57
35	Conversión Dolar estadounidense / Euro 2014.	59
36	Conversión Dolar estadounidense / Euro 2016.	59
37	Viscosímetro Brookfield.	76
38	Reacción de neutralización del ftalato	77

Resumen

Diseño de un reactor de transesterificación para la obtención de biodiesel a partir de aceites vegetales.

En este proyecto se realiza el diseño, montaje y puesta a punto de un reactor de transesterificación de laboratorio para la obtención de biodiesel a partir de aceites vegetales refinados, utilizando catálisis básica homogénea. Paralelamente se definirán las técnicas analíticas a emplear para el control de la calidad de los aceites de partida y el seguimiento de los productos de reacción. Por otro lado, a partir de las simulaciones se realizará el diseño y estimación económica de una planta piloto de obtención de biodiésel y glicerina.

Abstract

Design of a transesterification reactor for biodiesel fuel production from vegetable oil.

This project is aimed at the design, assembly and set-up of a laboratory-scale of a transesterification reactor for the synthesis of biodiesel from refined vegetable oils, using basic homogeneous catalysis. At the same time, the analytical techniques will be defined for the quality control of the feedstock oil and the monitoring of the reaction products. From the simulations, the design and economic estimation of a pilot plant of biodiesel and glycerin will be carried out.

Resum

Disseny d'un reactor de transesterificació per a l'obtenció de biodièsel a partir d'olis vegetals.

En aquest projecte es realitza el disseny, muntatge i posada a punt d'un reactor de transesterificació de laboratori per a l'obtenció de biodièsel a partir d'olis vegetals refinats, utilitzant catàlisi bàsica homogènia. Paral·lelament es definiran les tècniques analítiques a emprar per al control de la qualitat dels olis de partida i el seguiment dels productes de reacció. D'altra banda, a partir de les simulacions es realitzarà el disseny i estimació econòmica d'una planta pilot d'obtenció de biodièsel i glicerina.

1. Introducción

1 Introducció.

La historia del biodiésel se remonta a 1900 cuando *Rudolf Diesel* presentó el prototipo del motor diésel en la Exposición Mundial de París. Este motor estaba previsto para poder trabajar con aceites vegetales, pues las primeras pruebas se hicieron con aceite de cacahuete. No obstante, el petróleo acabó desplazando al aceite como combustible debido a que era más barato y se tenía una mayor disponibilidad.

A raíz de la crisis del petróleo de los años setenta, se empezaron a desarrollar los biocombustibles como alternativa a los combustibles fósiles cuya disponibilidad era menor y que además suponían una gran contaminación. Se avanza en la producción de biodiésel por medio del proceso llamado transesterificación o alcoholísis, el cual consiste en transformar una grasa o aceite junto con un alcohol en ésteres (biodiésel) y glicerina. [1]

Además del biodiésel, en la transesterificación se obtiene también glicerina, la cual tiene aplicaciones, sobre todo, en la industria cosmética, siendo un ingrediente principal en cremas hidratantes, geles y jabones.

A continuación se comentarán algunos detalles sobre el uso del biodiésel en España, además de distintas formas de obtenerlo.

1.1 Uso de biodiésel en España.

El uso de la energía es un factor clave para el desarrollo industrial de la sociedad. Según la *Real Academia Española*, la energía se puede definir del siguiente modo: “Capacidad para realizar un trabajo”. Por tanto, las distintas formas de obtener energía han sido ampliamente estudiadas desde el paleolítico superior, cuando el hombre empezó a utilizar el fuego como fuente de energía.

La energía consumida actualmente en España proviene fundamentalmente de las siguientes fuentes:

- Petróleo.
- Gas Natural.
- Nuclear.
- Carbón.
- Eólica, solar y geotérmica.
- Biomasa, biocarburantes y residuos renovables.
- Hidráulica.

En la Figura 1 se muestra cómo se distribuye el consumo de la energía primaria en España.

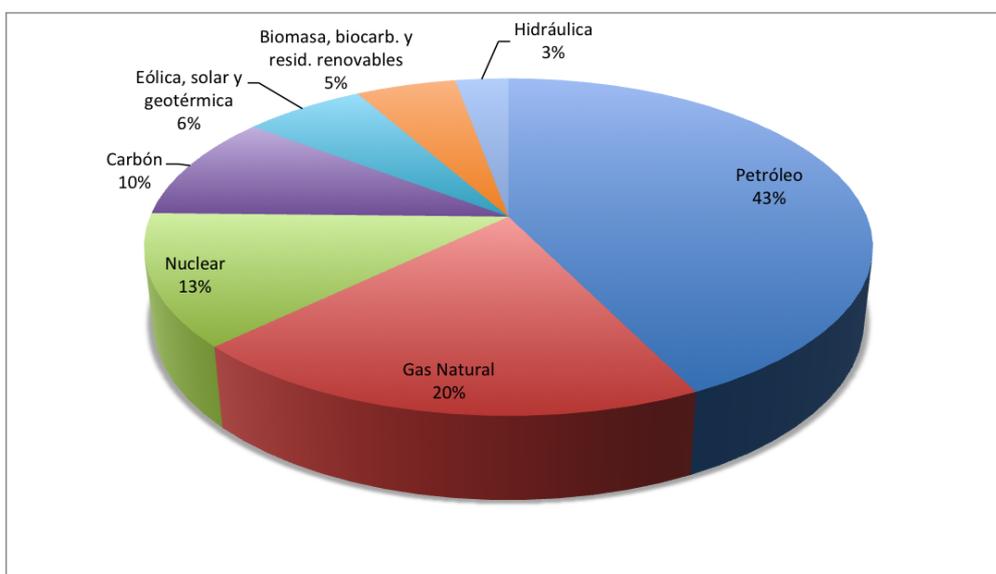


Figura 1: Consumo de energía primaria en España (2014).
Fuente: MINETUR, IDAE [2].

De la anterior figura, podemos observar que el uso de biocombustibles es una fuente de energía cuya demanda en España no es prioritaria.

Se entiende como biocombustible a cualquier tipo de combustible que se pueda obtener a partir de biomasa. Principalmente existen dos tipos de biocombustibles: biodiésel y bioetanol, aunque también existen otros tipos como el biogás y el biometanol.

A continuación se muestra un esquema que representa las operaciones necesarias para la producción de los distintos biocombustibles.(Figura 2)

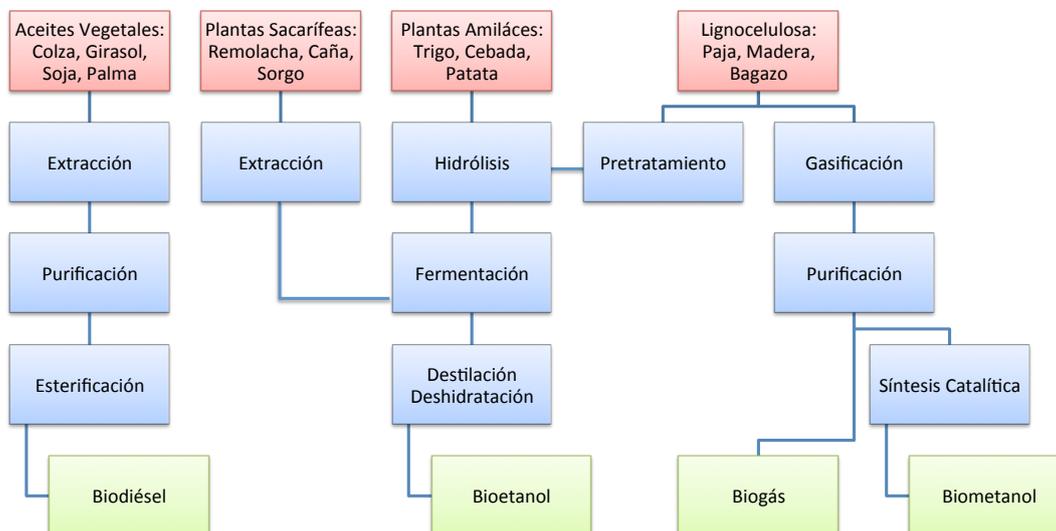


Figura 2: Diagrama de flujo: Producción de biocombustibles.

Fuente: Eyobrofoods [3]

No obstante, el uso de biocombustibles está sujeto a controversia en cuanto a las ventajas e inconvenientes que proporcionan con respecto al resto de fuentes de energía.

Ventajas de los biocombustibles: [4]

- No incrementan los niveles de CO₂ en la atmósfera (reducción del efecto invernadero).
- Proporcionan una fuente de energía reciclable (inagotable).
- Revitalizan las economías rurales, y con ello generan empleo.
- Pueden reducir excedentes agrícolas.
- Puede mejorar el aprovechamiento de tierras con poco valor agrícola.

Inconvenientes de los biocombustibles: [4]

- Poseen un elevado coste. Su producción casi dobla el coste del de la gasolina o gasóleo (sin aplicar impuestos).
- Requieren de grandes espacios de cultivo.
- Potencia la plantación de monocultivos intensivos, con su consiguiente uso de pesticidas y herbicidas.

A continuación, en la Tabla 1 se muestra la información sobre el uso de biocombustibles (biodiésel y bioetanol) en vehículos para el uso personal en España por Comunidad Autónoma. [5] (Datos de 2010)

	Biocarburantes (biodiesel), bioetanol [%]
TOTAL NACIONAL	1,4
Andalucía	0,7
Aragón	0,3
Asturias (Principado de)	0,9
Balears (Illes)	..
Canarias	0,6
Cantabria	0,5
Castilla y León	0,4
Castilla -La Mancha	0,5
Cataluña	1,4
Comunitat Valenciana	3,2
Extremadura	..
Galicia	1,9
Madrid (Comunidad de)	1,4
Murcia (Región de)	0,5
Navarra (Comunidad Foral de)	1,9
País Vasco	5,2
Rioja (La)	0,4
Ceuta y Melilla	0,3

Tabla 1: Porcentaje de vehículos para uso personal en España que usan biocombustibles.
Fuente: INE [5].

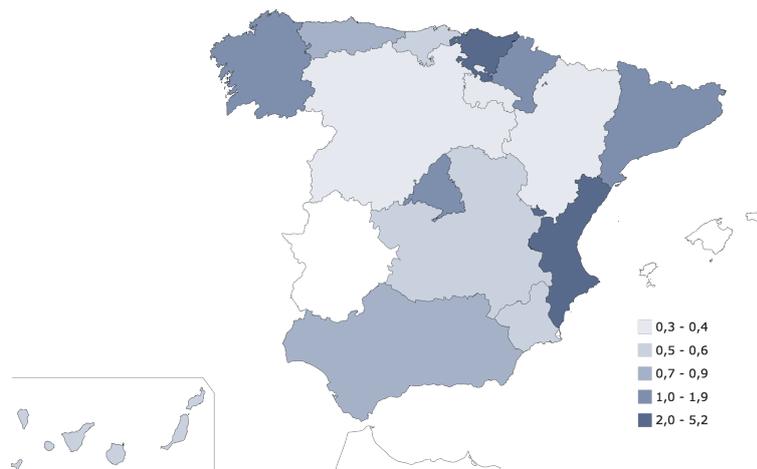


Figura 3: Uso de biocombustibles en vehículos por Comunidad Autónoma en España.
Fuente: INE [5].

1.2 Propiedades de los aceites vegetales.

Composición

Las materias primas para la producción de biodiésel que se suelen emplear son aceites vegetales. Los aceites vegetales se extraen a partir de las semillas u otras partes de algunas plantas.

La composición química de los aceites vegetales varía en función de la procedencia del mismo, no obstante, el componente principal de los aceites vegetales son los triglicéridos formados por la esterificación de tres ácidos grasos. En la Figura 4 se indica la composición en ácidos grasos de algunos aceites. Los principales triglicéridos que los componen son: ácido oléico, ácido linoleico, ácido linolénico y los ácidos saturados.

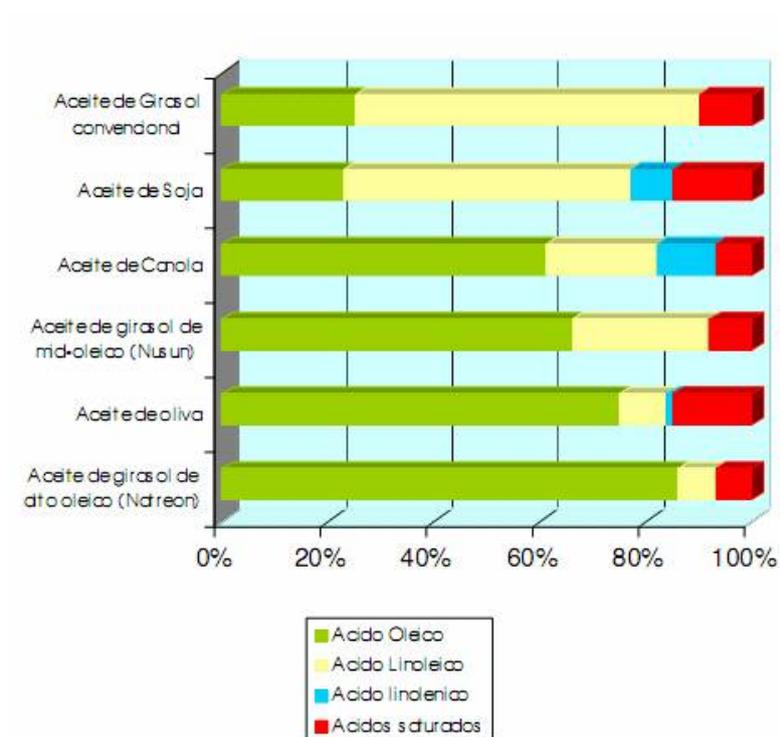


Figura 4: Composición de aceites vegetales en ácidos grasos.
Fuente: [6]

Propiedades

En la Tabla 2 se muestra la viscosidad cinemática y el valor de saponificación de algunos de los aceites más empleados para la producción de biodiésel.

	Viscosidad Cinemática mm ² /s (311 K)	Valor Saponificación mg KOH/g aceite
Semilla de algodón	33,7	207,71
Semilla de amapola	42,4	196,82
Colza	37,3	197,83
Cártamo	31,6	190,23
Girasol	34,4	191,70
Sésamo	36,0	210,34
Linaza	28,0	188,71
Trigo	32,6	205,68
Maíz	35,1	194,14
Soja	33,1	220,78
Cacahuete	40,0	199,80
Almendra	34,2	197,56
Oliva	29,4	196,83

Tabla 2: Propiedades de aceites vegetales.

Fuente: [7]

1.3 Aceites vegetales no refinados en la producción de biodiésel.

Para la producción de biodiésel por transesterificación se utilizan como materias primas aceites vegetales y alcoholes (normalmente metanol o etanol). Si el aceite vegetal no es refinado, es decir, si se parte de un aceite reciclado, se requiere de un tratamiento previo a la reacción. El pretratamiento del aceite consiste en una filtración a vacío para eliminar impurezas y secarlo a 120°C con agitación suave durante 75 minutos con el fin de eliminar la humedad [8].

1.4 Reacciones de transesterificación.

Las reacciones de transesterificación se pueden llevar a cabo bajo diferentes condiciones, a continuación se explicarán algunos detalles sobre la transesterificación ácida, básica y en condiciones supercríticas.

1.4.1 Transesterificación con catálisis ácida.

Para llevar a cabo la transesterificación por este mecanismo se pueden emplear los siguientes catalizadores ácidos:

- Ácido sulfúrico.
- Ácido clorhídrico.
- Ácido sulfónico.

El procedimiento a seguir se basa en disolver el catalizador en metanol y añadir posteriormente el aceite para que la reacción se inicie. En la siguiente tabla se indica la concentración de catalizador ácido necesario para llevar a cabo la reacción de producción de biodiesel:

Catalizador	Relación Catalizador/Metanol [%(w/v)]
HCl	5
H ₂ SO ₄	1-2

Tabla 3: Concentración catalizador ácido en metanol.
Fuente: Demirbas [9]

1.4.2 Transesterificación con catálisis básica homogénea.

De forma similar al proceso catalítico ácido, se disuelve una base (normalmente KOH o NaOH) en metanol. A continuación, al añadir el aceite, la reacción de transesterificación se iniciará.

El mecanismo de reacción se puede dividir en tres etapas elementales:

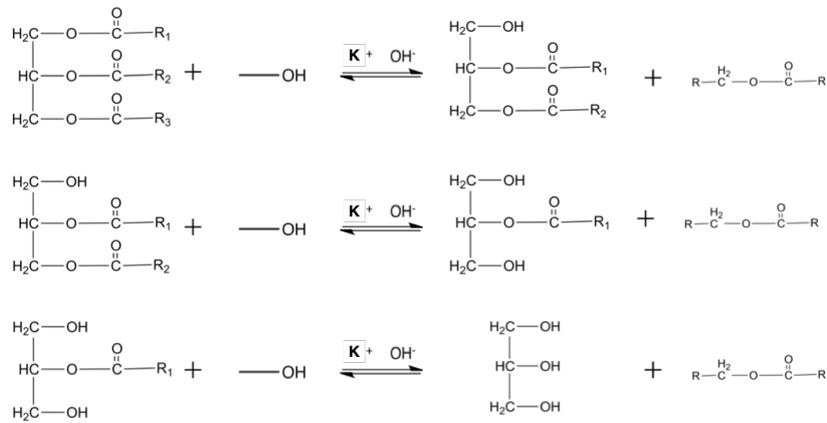


Figura 5: Reacciones de transesterificación para la obtención de biodiesel.



La reacción global de transesterificación es la siguiente:

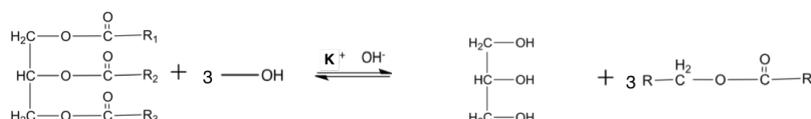


Figura 6: Reacción global de transesterificación.

La reacción global de transesterificación no es una etapa elemental.



Donde:

- TG: Triglicérido.
- DG: Diglicérido.
- MG: Monoglicérido.
- ROH: Metanol.
- E: Metil éster de ácido graso (Biodiésel).
- GL: Glicerina.

En la Figura 7 se muestra el mecanismo de reacción de transesterificación por catálisis básica homogénea. El proceso transcurre en cuatro etapas:

1. Reacción del catalizador básico con el alcohol para formar el alcóxido correspondiente y el catalizador protonado.
2. Ataque nucleófilo del alcóxido al grupo carbonilo del triglicérido produciendo un intermedio tetraédrico.
3. Reorganización del intermedio para formar el éster metílico de ácido graso.
4. Desprotonación del catalizador y activación del diglicérido.

Una vez producido el diglicérido, el mecanismo se repite dos veces, primero para formar monoglicérido y una molécula de biodiésel y finalmente para producir glicerina y otra molécula de biodiésel.

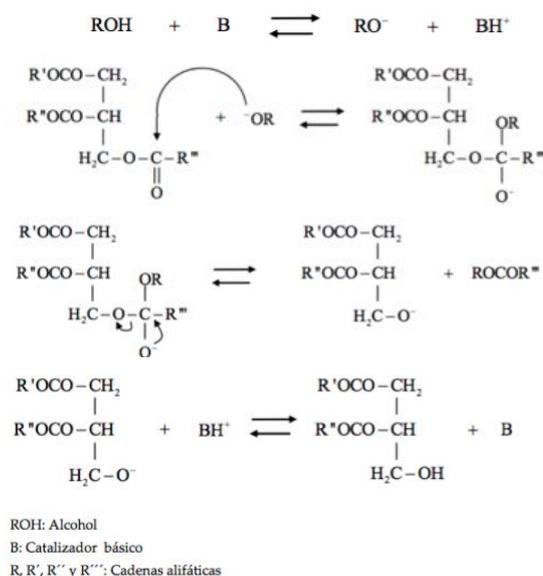


Figura 7: Mecanismo de catálisis básica en la transesterificación de triglicéridos

Fuente: [10]

El trabajo está centrado en la producción de biodiésel y glicerina a partir de la transesterificación de aceite de girasol por catálisis básica homogénea.

1.4.3 Transesterificación con alcohol en condiciones supercríticas.

Los procesos catalizados por ácidos o bases requieren de tiempos de reacción moderadamente altos (90 min) además de que la separación de los productos es un proceso laborioso. Sin embargo, empleando metanol en condiciones supercríticas, se consigue que la reacción se produzca más rápidamente, además de evitar los problemas asociados con las mezclas bifásicas metanol/aceite, puesto que en éstas condiciones sólo se forma una fase.

El principal inconveniente de este método es que necesita de altas temperaturas (525 - 675 K) y presiones de 35 a 60 MPa [9]

1.5 Separación de fases y purificación de productos.

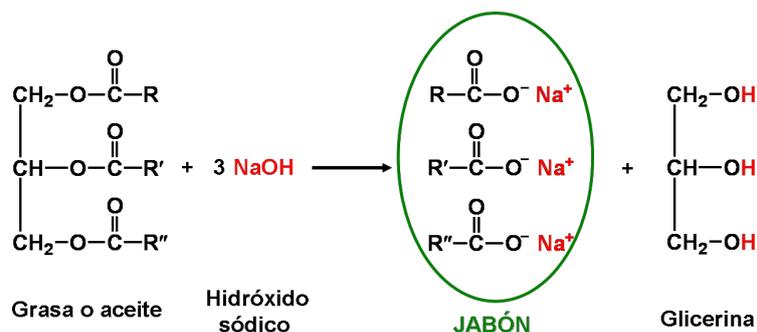
Basándonos en la transesterificación ácida o básica, se observarán dos fases claramente diferenciadas una vez completada la reacción. En la fase más densa (de color oscuro) estará la glicerina formada, y en la fase superior (de aspecto más claro) estará el biodiésel (Figura 8). En ambas fases habrán otros compuestos entre los que se pueden encontrar reactivos no reaccionados, subproductos de la reacción de transesterificación y subproductos de otras reacciones parásitas.

De este modo, en la fase de biodiésel podríamos encontrar, además del componente principal (éster metílico):

- Éster metílico - Biodiésel (*Componente mayoritario*).
- Metanol.

- Sales de ácidos grasos libres (jabones).
- Catalizador.
- Restos de glicerina.
- Restos mezcla de glicéridos sin reaccionar.

Las sales de ácidos grasos libres o jabones se pueden formar debido a la presencia de grasas junto con la base empleada, formando el jabón mediante la reacción de saponificación:



Para purificar la fase ligera, (en la que predomina metanol y biodiésel), se puede hacer un lavado con agua. De este modo, el agua arrastrará a los compuestos polares como el alcohol y los jabones. Posteriormente, por decantación podremos separar las fases.

De modo similar, en la fase densa podremos encontrar:

- Glicerina (*Componente mayoritario*).
- Metanol.
- Sales de ácidos grasos libres (jabones).
- Catalizador.
- Restos de biodiésel.

Esta fase se purificará por destilación, de este modo recuperaríamos el alcohol presente. Si la corriente obtenida presenta demasiado catalizador básico, se puede neutralizar con un ácido para formar una sal. Posteriormente con una destilación a vacío podremos purificar la glicerina neutralizada [11].

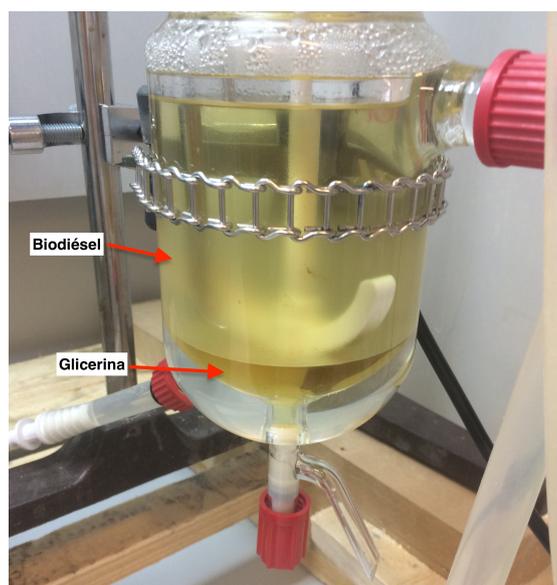


Figura 8: Mezcla en reposo una vez completada la reacción.

1.6 Simuladores de procesos.

Los simuladores de procesos son herramientas que permiten hacer simulaciones de diferentes procesos antes de que ocurran en realidad, permitiendo así optimizar el proceso químico antes de su implantación. Alguno de los simuladores de procesos más conocidos son:

- **HYSYS**: es un programa enfocado a la ingeniería de procesos y la simulación. Es un simulador bidireccional, ya que el flujo de información puede ir hacia delante o hacia atrás. Puede realizar cálculos tanto en estado estacionario como en régimen dinámico. Es un software para la simulación de plantas petroquímicas y afines. [12]
- **AspenPlus**: es el software líder de herramientas de modelado de proceso de diseño conceptual, optimización y monitoreo para la industria química, polímeros, metales y minerales. Posee herramientas para cálculos de costes y optimización del proceso.
- **CHEMCAD**: es una herramienta de cálculo y diseño de intercambiadores de calor, simulación de destilaciones, reactores y de redes de tuberías. Es ideal para el diseño, operación y mantenimiento de procesos químicos en una gran variedad de industrias. [12]
- **ProMax**: es un programa de simulación de procesos para diseñar y optimizar el procesamiento de gas, además de instalaciones químicas de refinería. Realiza cálculos en régimen estacionario. Incluye acceso a un equipo de expertos de procesos para ayudar al usuario. [13]

Emplearemos ProMax como simulador de procesos para el diseño de la planta de producción de biodiésel puesto que es el único software disponible en el *Campus d'Alcoi* de la UPV de los cuatro anteriormente citados.

2. Objetivos

2 Objetivos.

Los objetivos del presente trabajo son:

- Diseñar, montar y poner a punto un reactor de transesterificación de laboratorio para la obtención de biodiésel a partir de aceites vegetales refinados, utilizando catálisis básica homogénea. Además, analizar la calidad del aceite de partida y los productos obtenidos.
- Diseñar una planta piloto para la obtención de biodiésel y glicerina utilizando el simulador de procesos ProMax, y realizar una estimación económica del proceso.

3. Parte experimental

3 Parte experimental.

3.1 Montaje.

Para la producción del biodiésel se emplearán los siguientes equipos:

- Reactor discontinuo (500 mL) con camisa exterior.
- Agitador con control de velocidad.
- Columna refrigerante.
- Sensor de temperatura y termómetro.
- Baño termostatzado con recirculación.

En cuanto a los reactivos empleados, se utilizó:

- Metanol
- KOH
- Aceite de girasol *Hacendado*.

En la siguiente imagen se puede apreciar la disposición de los equipos en su montaje:

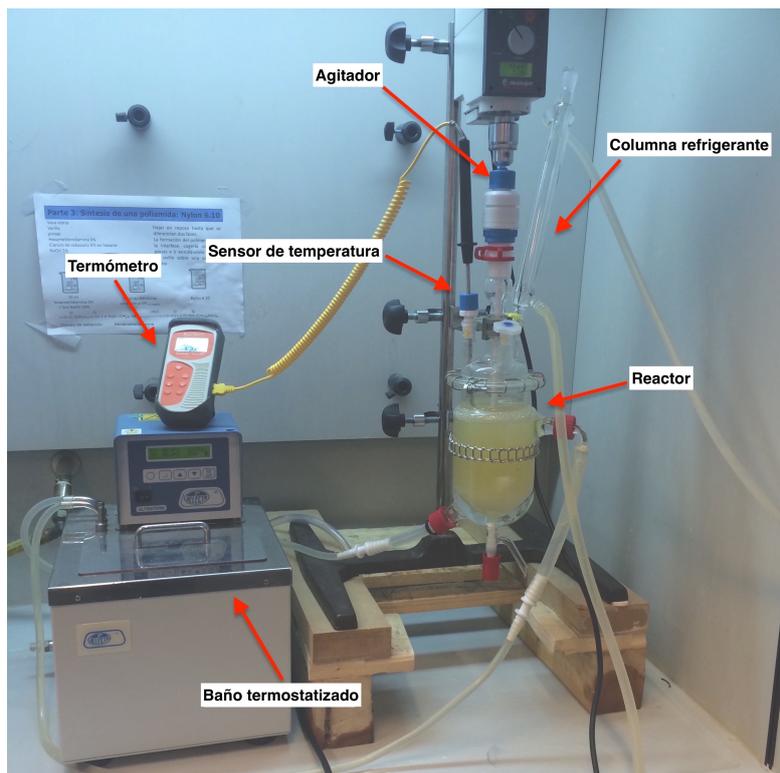


Figura 9: Equipo empleado para la producción de biodiésel.

3.2 Metodología.

Para la producción de biodiésel por catálisis básica homogénea, se realizaron los siguientes pasos:

1. Preparación de la disolución de catalizador en el metanol (formación del metóxido). En este paso se considerará la relación metanol/aceite (6:1) y catalizador/aceite (0,15 % wt).
2. Puesta en marcha de la corriente de agua caliente que calentará al reactor. La temperatura de trabajo fijada fue de 50 °C.
3. Introducir el aceite en el reactor. Encender el agitador a velocidad media y esperar a que la temperatura del interior del reactor sea la deseada.
4. Aumentar la agitación a unos 500 rpm, activar el flujo de agua de la columna de refrigeración y verter el metóxido.
5. Tapar la obertura del reactor y dejar que reaccione durante 90-120 min.
6. Una vez finalizada la reacción, dejar reposar el contenido del reactor durante una noche para que las dos fases se separen.

En la Figura 10 se muestra de forma esquemática la metodología que se empleó.

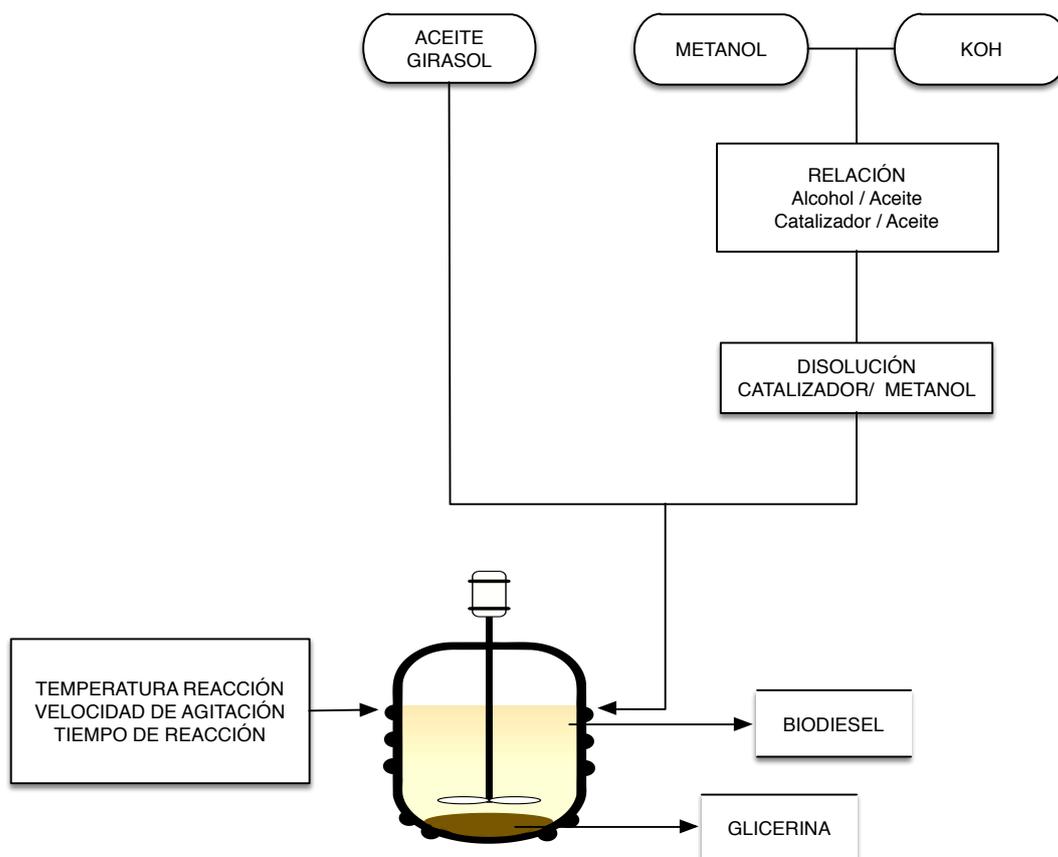


Figura 10: Metodología empleada en la producción de biodiésel.

3.3 Análisis de propiedades.

Para comprobar las propiedades tanto del biodiésel y la glicerina obtenida como del aceite de partida se realizaron los siguientes ensayos. (Ver Apéndice A)

1. Valor ácido.
2. Valor de saponificación.
3. Determinación de jabones y catalizador.
4. Glicerina libre, total y combinada.
5. Viscosidad.

3.3.1 Valor ácido.

El fundamento analítico queda resumido en el Apéndice A.

El valor ácido se calculará mediante la siguiente expresión:

$$\text{Valor Ácido} = (A - B) \cdot N \cdot \frac{56,1}{W} \quad [\text{mg KOH/g muestra}] \quad (5)$$

Donde:

- A: mL de (0.1N or 0.01N *KOH*) empleado en la valoración.
- B: mL de (0.1N or 0.01N *KOH*) empleado en la valoración del blanco.
- N: normalidad de la disolución de *KOH* empleada.
- W: gramos de muestra analizada.

Para el aceite de girasol se obtuvieron los siguientes resultados:

W [g]	A [mL]	B[mL]	N [mol/L]	Valor ácido [mg KOH/g muestra]
20,152	3,500	1,100	0,011	0,073
20,015	3,500			0,074
20,031	3,200			0,065
Promedio				0,071
Desviación estándar				$4,9 \cdot 10^{-3}$

Tabla 4: Valor ácido para el aceite de girasol.

Realizando el mismo test para el biodiésel obtenido según las condiciones del apartado 3.2, se extraen los siguientes valores:

W [g]	A [mL]	B[mL]	N [mol/L]	Valor ácido [mg KOH/g muestra]
20,120	2,300	1,100	0,011	0,037
20,007	2,200			0,034
20,021	2,300			0,037
Promedio				0,036
Desviación estándar				$1,7 \cdot 10^{-3}$

Tabla 5: Valor ácido para el biodiésel obtenido.

Conforme al Apéndice A, se puede expresar estos resultados como porcentaje de ácido grasos libres (% AGL como ácido oleico) se obtienen valores de 0.036 % en el aceite de partida y 0.018 % en el biodiésel. Por lo que la presencia de ácidos grasos libres es tan baja que no debería formar jabón al reaccionar con el catalizador.

3.3.2 Valor de saponificación.

El fundamento analítico queda resumido en el Apéndice A.

El valor de saponificación se calculará mediante la siguiente expresión:

$$\text{Valor Saponificación} = \frac{56,1 \cdot N \cdot (B - S)}{W} \quad (6)$$

Donde:

- N: normalidad del *HCl* empleado.
- B: volumen en mL del *HCl* empleado para neutralizar el blanco.
- S: volumen en mL del *HCl* empleado para neutralizar la muestra.

- W: masa de la muestra utilizada en gramos.

Los resultados obtenidos en el test para el valor de saponificación del aceite de girasol se resumen en la siguiente tabla:

W [g]	B [mL]	S [mL]	Valor Saponificación [mg KOH/g muestra]
1,930	20,100	10,000	182,8
2,090	20,900	9,800	185,5
2,020	20,500	9,900	183,3
Promedio			183,9
Desviación estándar			1,4

Tabla 6: Valor de saponificación del aceite de girasol.

El valor de saponificación obtenido es inferior al bibliográfico (ver Tabla 2). Los cálculos estequiométricos indican que este valor de saponificación equivale a la conversión de 967 mg TG (como trioleína)/g de aceite. Es decir se convierte el 96,7%. Lo que realmente nos indica esto es que hay una pequeña fracción de TG de mayor peso molecular que la trioleína. Si todo fuera trioleína el valor de saponificación sería 190.1 mg/g. El valor de la Tabla 2 es mayor, lo que indica que dicho aceite tiene una fracción de TG de menor peso molecular que trioleína.

3.3.3 Determinación de jabones y catalizador.

El fundamento analítico queda resumido en el Apéndice A.

La cantidad de catalizador y jabón en la muestra se calculará mediante las siguientes expresiones:

Cantidad de catalizador:

$$Catalizador(KOH) = \frac{A \cdot N \cdot 56,1}{1000 \cdot W} \text{ g KOH/g muestra} \quad (7)$$

Donde:

- A: mL de HCl [0,01 N] empleados.
- N: Normalidad de la disolución de HCl empleado (0.0136 N).
- W: masa de la muestra analizada en gramos.

Cantidad de jabón:

$$Jabón = \frac{B \cdot N \cdot 320,56}{1000 \cdot W} \text{ g jabón (oleato de potasio)/g muestra} \quad (8)$$

Donde:

- B: mL de HCl [0,01 N] empleados.
- N: Normalidad de la disolución de HCl empleado (0.0136 N).
- W: masa de la muestra analizada en gramos.

Para la glicerina se obtuvieron los siguientes resultados:

A [mL]	W [g]	N [mol/L]	Catalizador [g KOH/g muestra]
5,0000	0,5100	0,0136	0,0075
5,6000	0,5080		0,0084
4,9000	0,4900		0,0076
		Promedio	0,0078
		Desviación estándar	$4,9 \cdot 10^{-4}$

Tabla 7: Catalizador en la glicerina obtenida.

La relación de catalizador/aceite en % wt era de 0,15, por lo que la cantidad de catalizador total debería de ser de 0,544 g. Como el promedio de catalizador en glicerina es de 0,0078 g de KOH por g de muestra y la masa de glicerina obtenida es de 66,925, se detectaron un total de 0,522 g de catalizador. El resto de catalizador no detectado debería estar en la fase de biodiésel, a pesar de que en el ensayo realizado no se pudo determinar al no presentar color rosáceo al añadir la fenoltaleína.

B [mL]	W [g]	N [mol/L]	Jabón [g oleato de potasio/g muestra]
8,2000	0,5100	0,0136	0,0701
7,5000	0,5080		0,0644
7,2000	0,5170		0,0607
		Promedio	0,0651
		Desviación estándar	$4,7 \cdot 10^{-3}$

Tabla 8: Jabón (oleato de potasio) en la glicerina obtenida.

Analizando el biodiésel mediante esta técnica, no apreciamos tinción rosácea al añadir fenoltaleína, por lo que en la muestra ensayada no se pueden detectar restos de catalizador. Para el jabón, se obtuvieron los siguientes resultados:

B [mL]	W [g]	N [mol/L]	Jabón [g oleato de potasio/g muestra]
5,6000	50,1050	0,0136	$4,87 \cdot 10^{-4}$
5,5000	50,0830		$4,79 \cdot 10^{-4}$
5,8000	50,0960		$5,05 \cdot 10^{-4}$
		Promedio	$4,90 \cdot 10^{-4}$
		Desviación estándar	$1,3 \cdot 10^{-5}$

Tabla 9: Jabón (oleato de potasio) en el biodiésel obtenido.

3.3.4 Glicerina libre, total y combinada.

El fundamento analítico queda resumido en el Apéndice A.

La cantidad de glicerina total se puede calcular mediante la siguiente expresión:

$$Glicerina\ total, \% = \frac{(B - S) \cdot N \cdot 2,302}{W} \quad (9)$$

Donde:

- S: mL empleados en la valoración de la muestra.

- B: mL empleados en la valoración del blanco.
- N: Normalidad de la disolución de tiosulfato de sodio.
- $W = \frac{\text{masa muestra}^1 \cdot \text{mL muestra}^2}{900}$

Notas

¹Ver paso 1

²Ver paso 8

La glicerina libre se calcula empleando la ecuación (9) con los valores obtenidos para la glicerina libre.

La glicerina combinada vendrá dada a partir de la diferencia entre la total y la libre:

$$\text{Glicerina combinada, \%} = \text{Glicerina total, \%} - \text{Glicerina libre, \%} \quad (10)$$

Los resultados para la glicerina total fueron los siguientes:

B [mL]	S [mL]	W	N [mol/L]	Glicerina total [%]
49,7000	48,6000	1,1107	0,1000	0,2280
49,2000	48,0000	1,1114		0,2485
Promedio				0,2383

Tabla 10: Glicerina total presente en el biodiésel.

Para la glicerina libre, se obtuvieron los siguientes resultados:

B [mL]	S [mL]	W	N [mol/L]	Glicerina libre [%]
49,7000	49,6000	1,1121	0,1000	0,0207
49,2000	49,1000	1,1106		0,0207
Promedio				0,0207

Tabla 11: Glicerina libre presente en el biodiésel.

Restos de monoglicéridos también pueden haberse extraído durante este proceso, por lo que los valores obtenidos de glicerina libre pueden contener también monoglicéridos.

A partir de los datos anteriores, podemos determinar la glicerina combinada, la cual contempla los triglicéridos y diglicéridos.

Ensayo	Glicerina combinada [%]
1	0,2073
2	0,2278
Promedio	0,2176

Tabla 12: Glicerina combinada presente en el biodiésel.

3.3.5 Viscosidad.

La viscosidad se midió empleando el viscosímetro Brookfield con el *spindles* número 2, realizando los ensayos con una agitación de 100 rpm. Se obtuvieron los siguientes resultados:

	Viscosidad dinámica (cP) [313,15 K]
Aceite Girasol	70,8
Biodiésel	21,6

Tabla 13: Viscosidad biodiésel y aceite de girasol.

3.3.6 Resumen de propiedades.

En la Tabla 14 se resumen los datos obtenidos en los ensayos realizados para determinar las propiedades del aceite de girasol de partida y del biodiésel y la glicerina obtenida.

	Biodiésel	Aceite Girasol	Glicerina
Valor Ácido [mg KOH/g muestra]	0,0360	0,0710	-
Valor de Saponificación [mg KOH/g muestra]	-	183,88	-
Catalizador [g KOH/g muestra]	-	-	0,0078
Jabón [g oleato de potasio/g muestra]	$4,90 \cdot 10^{-4}$	-	0,0651
Glicerina total [% wt]	0,2383	-	-
Glicerina libre [% wt]	0,0207	-	-
Glicerina Combinada [% wt]	0,2176	-	-
Viscosidad dinámica (cP) [313,15K]	21,6	78,8	-

Tabla 14: Propiedades analizadas para el aceite de girasol, biodiésel y glicerina.

La según la normativa, encontramos los siguientes datos en cuanto a los valores límites de cada propiedad relacionada con el control de calidad del biodiésel:

Propiedad	Unidad	Límites		Método de Ensayo
		Mínimo	Máximo	
Contenido en éster	% (m/m)	96,5	-	EN 14103
Densidad a 15°C	kg/m ³	860	900	EN ISO 3675 EN ISO 12185
Viscosidad a 40°C	mm ² /s	3,50	5,00	EN ISO 3104
Punto de inflamación	°C	120	-	prEN ISO 3679
Contenido de azufre	mg/kg	-	10,0	prEN ISO 20846 prEN ISO 20884
Resíduo de carbón (en 10 % de residuo destilado)		-	0,30	EN ISO 10370
Índice de cetano		51,0		EN ISO 5165
Contenido de cenizas sulfatadas	% (m/m)	-	0,02	ISO 3987
Contenido en agua	mg/kg	-	500	EN ISO 12937
Contaminación total	mg/kg	-	24	EN 12662
Corrosión de la tira de cobre (3h a 50°C)	Clasificación	Clase 1		EN ISO 2160
Estabilidad a la oxidación 110°C	Horas	6,0	-	EN 14112
Índice de ácido	mg KOH/g		0,50	EN 14104
Índice de yodo	g de yodo/100g		120	EN 14111
Éster de metilo de ácido linoléico	% (m/m)		12,0	EN 14103
Ésteres de metilo poli-insaturados (>= a 4 dobles enlaces)	% (m/m)		1	EN 14103
Contenido de metanol	% (m/m)		0,20	EN 14110
Contenido en monoglicéidos	% (m/m)		0,80	EN 14105
Contenido en diglicéidos	% (m/m)		0,20	EN 14105
Contenido en triglicéidos	% (m/m)		0,20	EN 14105
Glicerol libre	% (m/m)		0,02	EN 14105 EN 14106
Glicerol total	% (m/m)		0,25	EN 14105
Metales del grupo I (Na+K)	mg/kg		5,0	EN 14108 EN 14109
Metales del grupo II (Ca+Mg)	mg/kg		5,0	prEN 14538
Contenido de fósforo	mg/kg		10,0	EN 14107

Tabla 15: Especificaciones establecidas para el biodiésel y métodos de ensayos correspondientes.
Fuente: Biodisol [14]

	Biodiésel		Aceite Girasol	
	Experimental	Normativa	Experimental	Normativa
Valor de saponificación [mg KOH/g muestra]	-	-	183,88	191,23
Glicerina total [% wt.]	0,2383	0,25	-	-
Glicerina libre [% wt.]	0,0207	0,02	-	-
Glicerina combinada [% wt.]	0,2176	0,23	-	-
Viscosidad [cP]	21,6	4,4	78,8	31,407

Tabla 16: Comparación de los parámetros de calidad obtenidos con la normativa.

Los datos obtenidos en la Tabla 16 muestran que las propiedades analizadas cumplen los estándares de calidad, exceptuando el valor de saponificación del aceite de partida, el cual dependerá del tipo de aceite de girasol y de su composición (ver Subsubsección 3.3.2) y las viscosidades tanto del aceite de partida como del biodiésel. Esto puede ser debido a que el equipo empleado para determinar la viscosidad (viscosímetro brookfield) requería de otro *spindles*¹ que se adapte mejor al rango de viscosidades analizadas.

3.4 Resultados.

Inicialmente se pretendía poder emplear los datos experimentales para alimentar al modelo matemático y poder realizar simulaciones bajo diferentes condiciones, no obstante, para ello se necesitaba de muchos datos de las especies que intervienen en la reacción a diferentes tiempos y temperaturas, teniendo que parar la reacción para cada toma de datos. Además, a nivel de laboratorio no se pudo distinguir entre triglicéridos, diglicéridos y monoglicéridos, por lo que no se puede determinar la conversión del triglicérido a biodiésel.

Otra complicación que surgió en el laboratorio fue la separación de fases y su purificación. La fase ligera (rica en biodiésel) no se pudo purificar adecuadamente debido a que al incorporar agua para realizar los lavados que eliminan los restos de metanol, se formó una emulsión que confirió un aspecto turbio a la fase ligera. Por otro lado, la fase de glicerina contiene como residuos metanol y la gran parte del catalizador empleado.

Por lo tanto, la parte experimental sirvió para poder analizar algunos parámetros. (Ver Subsección 3.3)

¹Es la varilla que está en contacto con el fluido del que se quiere determinar la viscosidad mediante el viscosímetro tipo Brookfield.

4. Modelo cinético

4 Modelo cinético para la transesterificación por catálisis básica homogénea.

Uno de los factores a considerar en el modelo es la agitación y la concentración de catalizador, además de la temperatura y el tiempo de reacción.

Respecto a la agitación, en la Figura 11 se representa la conversión del biodiésel para la transesterificación del aceite de girasol con un 1% en masa de catalizador (KOH) a 0°C.

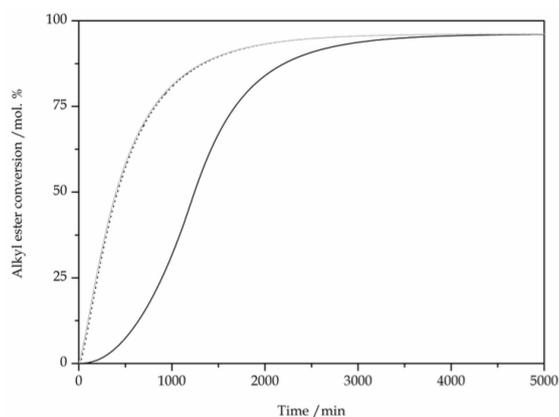


Figura 11: Efecto de la intensidad de mezcla y el tiempo de reacción.

Fuente: [15]

La línea continua negra corresponde al ensayo con una agitación de 100 rpm, mientras que el resto de curvas representan la conversión obtenida para velocidades de agitación de 200, 300, 400, 500, 600, 700, 800 y 900 rpm, las cuales están superpuestas, por lo que se deduce que para velocidades de agitación elevadas, la transferencia de materia no es un factor determinante en la velocidad de la reacción.

Por otra parte, en la Figura 12 se muestra la influencia de la concentración de catalizador (KOH) en la velocidad de reacción. Para este ensayo se trabaja a 65°C y con una velocidad de agitación muy elevada. En la imagen se aprecian distintos ensayos en los que se fue aumentando la concentración de catalizador para observar cómo afecta en la conversión y en la velocidad de reacción. De menor conversión a mayor se representan los ensayos con las siguientes concentraciones de catalizador respecto a la masa total: 0,5 wt.%, 1,0 wt.%, 1,5 wt.%, 2,0 wt.%, 2,5 wt.%.

A partir de 1,5 wt.% no se aprecian grandes mejoras en la conversión del biodiésel aunque se aumente la cantidad de catalizador empleado.

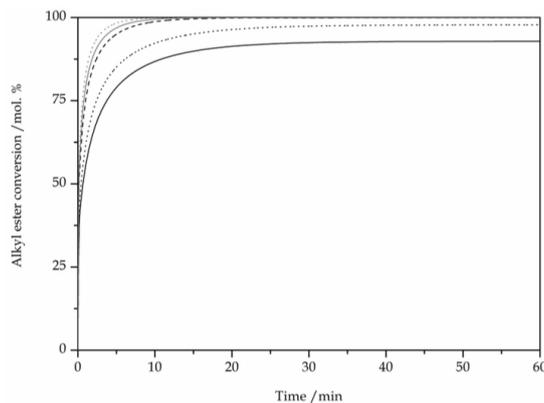


Figura 12: Efecto de concentración de catalizador y el tiempo de reacción.

Fuente: [15]

Se trabajará con velocidades de agitación superiores a 200 rpm y con concentraciones de catalizador superiores a 1,5 % wt de la masa total, de forma que se podrá obviar la transferencia de materia y la concentración del catalizador.

4.1 Mecanismo de reacción de transesterificación por etapas.

Siguiendo el mecanismo de reacción de la sección 1.4.2, se plantea el siguiente sistema de ecuaciones diferenciales que describe la cinética de las reacciones. [16]



$$\frac{d[TG]}{dt} = -k_1[TG][A] + k_2[DG][E] \quad (14)$$

$$\frac{d[DG]}{dt} = k_1[TG][A] - k_2[DG][E] - k_3[DG][A] + k_4[MG][E] \quad (15)$$

$$\frac{d[MG]}{dt} = k_3[DG][A] - k_4[MG][E] - k_5[MG][A] + k_6[GL][E] \quad (16)$$

$$\frac{d[E]}{dt} = k_1[TG][A] - k_2[DG][E] + k_3[DG][A] - k_4[MG][E] + k_5[MG][A] - k_6[GL][E] \quad (17)$$

$$\frac{d[A]}{dt} = -\frac{d[E]}{dt} \quad (18)$$

$$\frac{d[GL]}{dt} = k_5[MG][A] - k_6[GL][E] \quad (19)$$

Las constantes cinéticas fueron calculadas según la expresión de Arrhenius (20) a partir de datos bibliográficos: [16]

$$k(T) = k_0 \cdot e^{-Ea/RT} \quad (20)$$

En la Tabla 17 se muestran los valores de los factores preexponenciales y las energías de activación para las diferentes reacciones con aceite de soja y NaOH como catalizador:

	k_0 [L/(mol · min)]	E_a [cal/mol]
k_1	$3,885 \cdot 10^7$	13145
k_2	$5,733 \cdot 10^5$	9932
k_3	$5,803 \cdot 10^{12}$	19860
k_4	$9,761 \cdot 10^9$	14639
k_5	$5,325 \cdot 10^3$	6421
k_6	$2,135 \cdot 10^4$	9588

Tabla 17: Constantes cinéticas para las reacciones de transesterificación.
Fuente: H.Noureddini [16].

Para diferentes temperaturas, obtenemos los siguientes valores para las constantes cinéticas.

T [°C]	k1	k2	k3	k4	k5	k6
30	0.0130	0.0397	0.0270	0.2729	0.1251	0.0026
40	0.0260	0.0671	0.0801	0.5930	0.1759	0.0043
50	0.0501	0.1100	0.2150	1.2280	0.2420	0.0070
60	0.0925	0.1750	0.5440	2.4342	0.3267	0.0110
70	0.1650	0.2710	1.3039	4.6368	0.4334	0.0167

Tabla 18: Constantes cinéticas calculadas para la transesterificación a diferentes temperaturas.
Constantes en L/(mol · min).

Empleando *Matlab* se realiza una simulación empleando el modelo cinético bajo las siguientes condiciones iniciales:

$[TG]_0$	1,0 (mol/L)
$[A]_0$	6,0 (mol/L)
$[E]_0$	0,0 (mol/L)
$[DG]_0$	0,0 (mol/L)
$[MG]_0$	0,0 (mol/L)
$[GL]_0$	0,0 (mol/L)
Temperatura	50 °C

Tabla 19: Condiciones iniciales simulación.

Para la simulación se trabajó con un conjunto de tres ficheros de Matlab, uno que contiene los datos necesarios (*datos_modelo.1.m*), el segundo contiene el sistema de ecuaciones diferenciales (*EDOs_modelo.1.m*) y por último el tercer archivo es el script principal que ejecuta a los dos anteriores y realiza la simulación (*principal_EDOs_modelo.1.m*). En la Figura 13 se observa el resultado de la simulación.

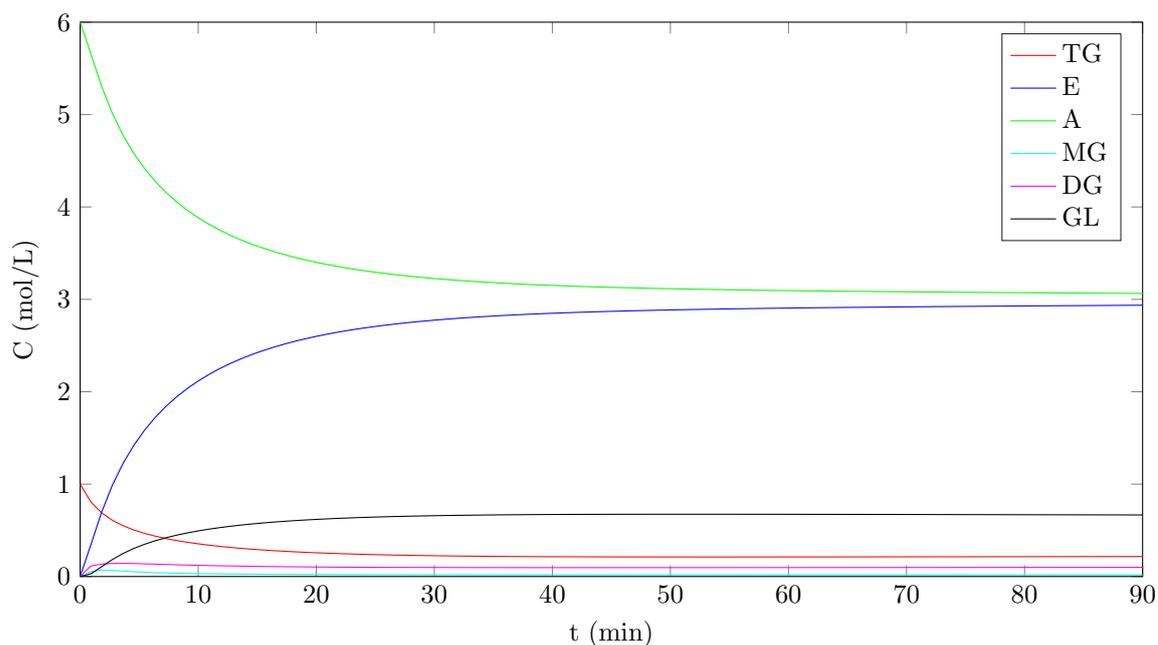


Figura 13: Simulación modelo cinético por etapas.

De la Figura 13 se observa que a medida que transcurre la reacción, el biodiésel formado (línea azul) va aumentando hasta llegar a un equilibrio en el cual ya no se produce más a pesar de que aún existen restos de triglicéridos y metanol sin reaccionar. Del mismo modo al biodiésel, la glicerina formada llega a un punto de equilibrio en el que no se sigue formando. Por otro lado se puede apreciar cómo los diglicéridos y monoglicéridos (que inicialmente no estaban presentes), se forman, no obstante sus concentraciones son prácticamente despreciables en comparación con el resto de los compuestos que intervienen en la reacción.

4.2 Reacción global de transesterificación.

Como el simulador de procesos empleado (ProMax) no dispone del monoglicérido en la base de datos de compuestos, para poder simular el reactor de producción de biodiésel se ha de obtener un modelo cinético en el que no intervenga este compuesto. Para ello contemplando la reacción global de transesterificación se establecerá un modelo en el que no intervendrán ni el diglicérido ni el monoglicérido.

A continuación se obtendrán las expresiones del modelo de la reacción global de transesterificación y sus constantes cinéticas a partir de datos bibliográficos del modelo por etapas.

4.2.1 Modelo cinético para la reacción global de transesterificación.

Por otra parte, centrándonos en la reacción global de transesterificación:



Podemos establecer el siguiente modelo cinético:

$$r_{TG} = \frac{d[TG]}{dt} = -k_7[TG][A] + k_8[GL][E] \quad (22)$$

Sabiendo la estequiometría de la reacción, se puede conocer la relación de las velocidades de aparición y desaparición de los productos y reactivos.

$$\frac{-r_{TG}}{1} = \frac{-r_A}{3} = \frac{r_E}{3} = \frac{r_{GL}}{1} \quad (23)$$

Por tanto el resto de ecuaciones cinéticas para el metanol, biodiésel y glicerina se pueden definir a partir de la expresión para el triglicérido (22).

$$\frac{d[E]}{dt} = -3 \frac{d[TG]}{dt} \quad (24)$$

$$\frac{d[A]}{dt} = 3 \frac{d[TG]}{dt} \quad (25)$$

$$\frac{d[GL]}{dt} = - \frac{d[TG]}{dt} \quad (26)$$

4.2.2 Ajuste de parámetros para la reacción global de transesterificación.

Empleando *Matlab* como herramienta de cálculo, se realizó un ajuste de los datos obtenidos en la simulación con el modelo que considera las tres etapas de reacción para la transesterificación (Subsección 4.1), ajustando al modelo que solamente tiene en cuenta la reacción global con el fin de obtener los valores de las constantes cinéticas k_7 y k_8 .

Se realizaron varios ensayos a diferentes temperaturas para disponer de las constantes cinéticas para la reacción global de transesterificación en función de la temperatura.

Las figuras 14, 15 y 16 muestran el ajuste realizado.

- Línea continua:
 - Figura izquierda: Modelo cinético para la reacción global al inicio de la optimización. Las constantes cinéticas iniciales para optimizar fueron de $0,01 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$ para k_7 y k_8 .
 - Figura derecha: Modelo cinético para la reacción global con los parámetros optimizados.
- Línea discontinua (círculos): Modelo cinético para la reacción de transesterificación por etapas (Modelo de referencia).

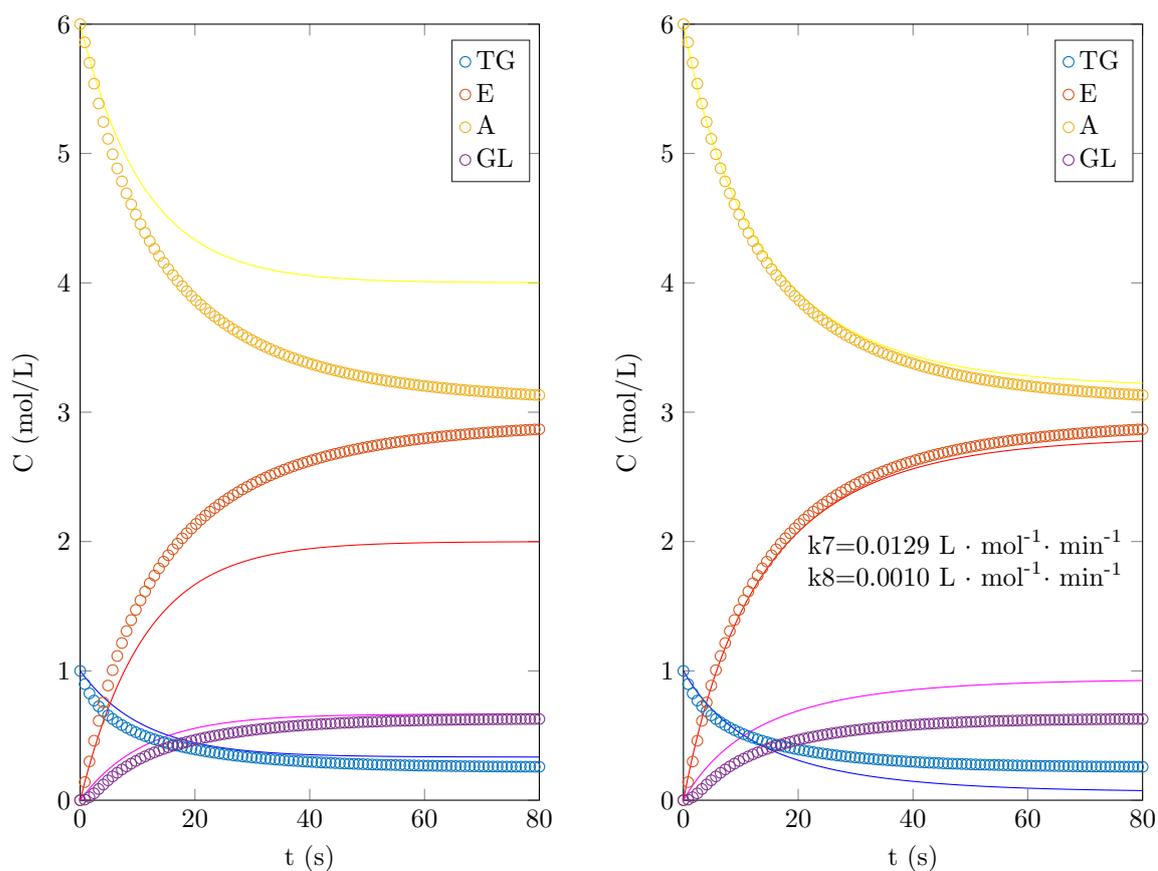


Figura 14: Ajuste de parámetros cinéticos para la reacción global de transesterificación a 40°C.

Para mejorar el proceso de optimización de los parámetros anteriormente citados, se normalizaron las concentraciones de las cuatro especies que participan en la reacción (triglicérido, metanol, metil éster y glicerina). De éste modo las concentraciones de los compuestos variarán entre 0 y 1, consiguiendo así que el peso de cada especie en la optimización sea similar. Los cambios realizados para la normalización fueron los siguientes:

$$[TG]_N = \frac{[TG]}{[TG]_0} \quad (27)$$

$$[A]_N = \frac{[A]}{[A]_0} \quad (28)$$

$$[E]_N = \frac{[E]}{[E]_\infty} \quad (29)$$

$$[GL]_N = \frac{[GL]}{[GL]_\infty} \quad (30)$$

Siendo:

- $[TG]_N$: Concentración de triglicérido normalizada.

- $[A]_N$: Concentración de metanol normalizada.
- $[E]_N$: Concentración de biodiésel normalizada.
- $[GL]_N$: Concentración de glicerina normalizada.
- $[TG]_0$: Concentración inicial de triglicérido.
- $[A]_0$: Concentración inicial de metanol.
- $[E]_\infty$: Concentración final de biodiésel.
- $[GL]_\infty$: Concentración final de glicerina.

En la Figura 15 se muestran los resultados obtenidos para el ajuste de las constantes cinéticas k_7 y k_8 a 40°C . En discontinuo se representan los datos de partida (que son los obtenidos por simulación del modelo de la Subsección 4.1), mediante una línea continua se representa la simulación obtenida basándonos en el modelo de la Subsección 4.2. En la figura de la izquierda se muestra la simulación para los datos de k_7 y k_8 iniciales y en la figura de la derecha la simulación con los parámetros optimizados.

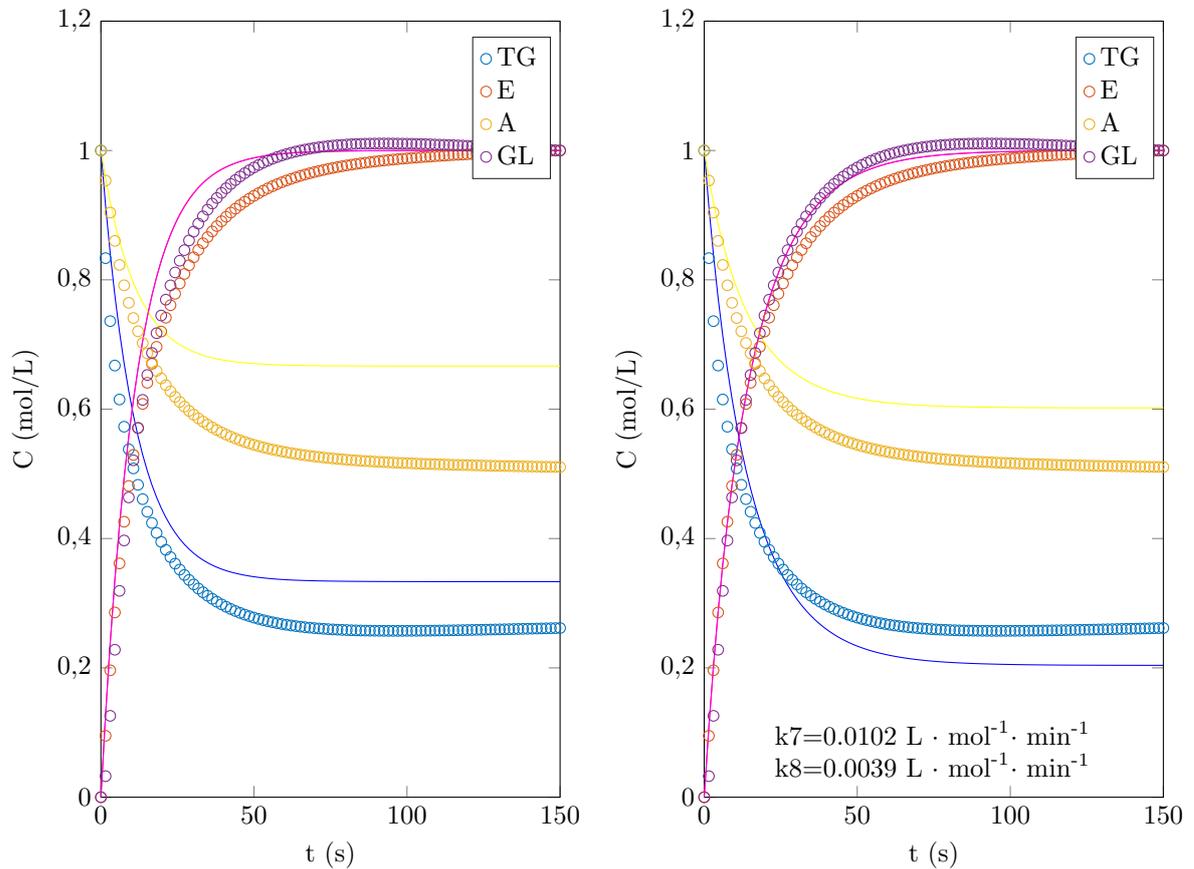


Figura 15: Ajuste de parámetros cinéticos para la reacción global de transesterificación a 40°C (Concentraciones normalizadas).

Se consigue así un mejor ajuste de las constantes cinéticas con respecto al obtenido en la Figura 14. Esto es debido principalmente a que las concentraciones no presentan grandes diferencias al variar solamente de 0 a 1.

Por otro lado, se realizó un tercer ensayo de ajuste utilizando las concentraciones normalizadas del experimento anterior (Figura 15), pero se recogerá la información de las concentraciones de diglicérido y monoglicérido (compuestos que intervienen en la simulación de los datos a ajustar) dentro de la concentración de triglicérido. De este modo, toda la información del modelo de reacción de transesterificación por etapas (Subsección 4.1) será empleada en el ajuste de las constantes cinéticas k_7 y k_8 .

Los resultados obtenidos para el ajuste de los parámetros a 40°C se pueden observar en la siguiente imagen:

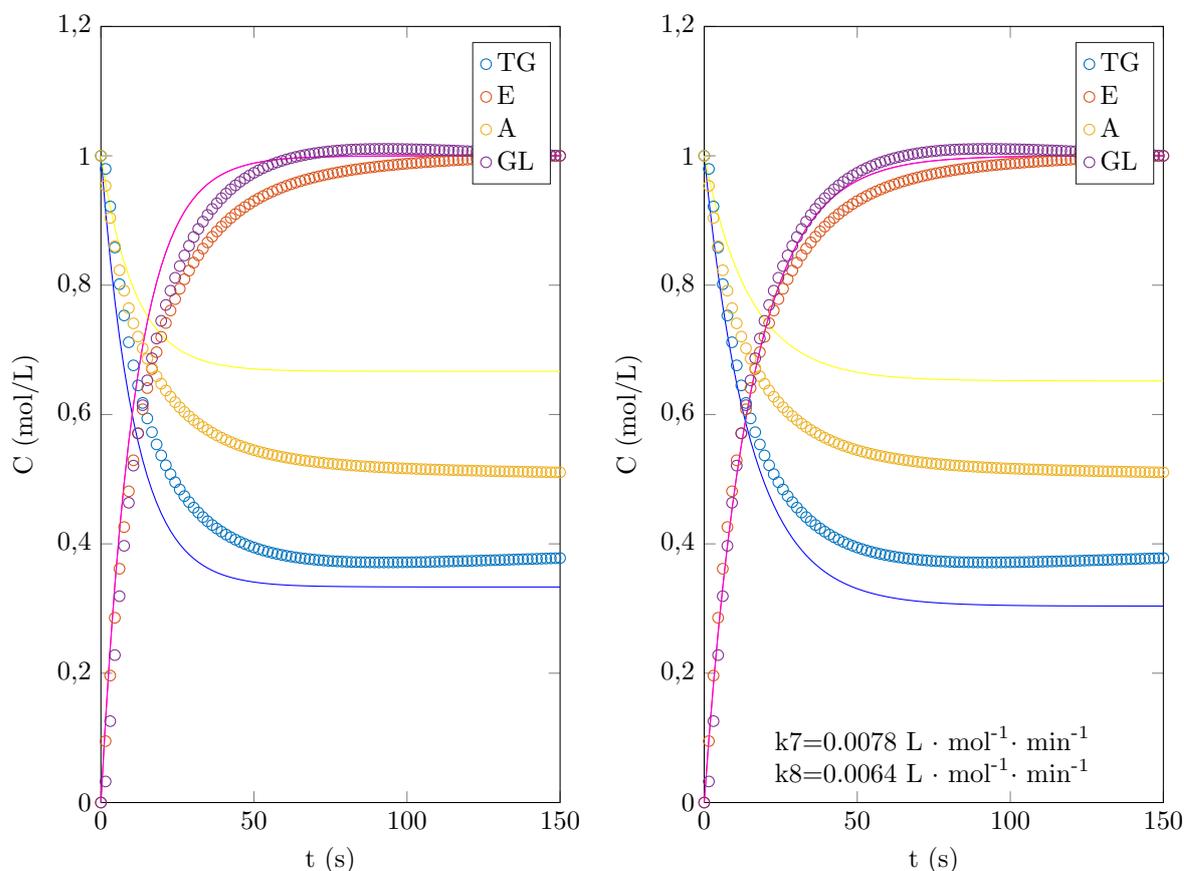


Figura 16: Ajuste de parámetros cinéticos para la reacción global de transesterificación a 40°C (Concentraciones normalizadas).

Este ensayo no resulta ser adecuado, ya que los valores de ambas constantes estimadas son muy similares, por lo que no describen adecuadamente el comportamiento de una reacción muy poco reversible como lo es la transesterificación.

Se tomó como referencia los resultados para el ajuste de los parámetros del segundo ensayo (Figura 15) debido a que al considerar las concentraciones normalizadas, el ajuste de los cuatro compuestos para la estimación de las constantes se realiza de manera que evita que los compuestos con mayores concentraciones aporten mayor error residual, dejando al resto de compuestos con un peor ajuste. Para diferentes temperaturas se obtuvieron los siguientes datos de las constantes cinéticas:

Temperatura [°C]	k_7 [$L \cdot mol^{-1}min^{-1}$]	k_8 [$L \cdot mol^{-1}min^{-1}$]
35	0,0067	0,0030
40	0,0102	0,0039
45	0,0149	0,0049
50	0,0215	0,0062
55	0,0303	0,0076
60	0,0420	0,0094
65	0,0572	0,0114

Tabla 20: Constantes cinéticas k_7 y k_8 obtenidas por optimización.

Partiendo de los resultados obtenidos en la Tabla 20, se calcularán las energías de activación y el factor preexponencial de la ecuación de Arrhenius (20) mediante la siguiente linealización de la misma ecuación:

$$\ln k = \ln(k_0 \cdot e^{-E_a/RT}) \quad (31)$$

$$\ln k = \ln k_0 + \ln(e^{-E_a/RT}) \quad (32)$$

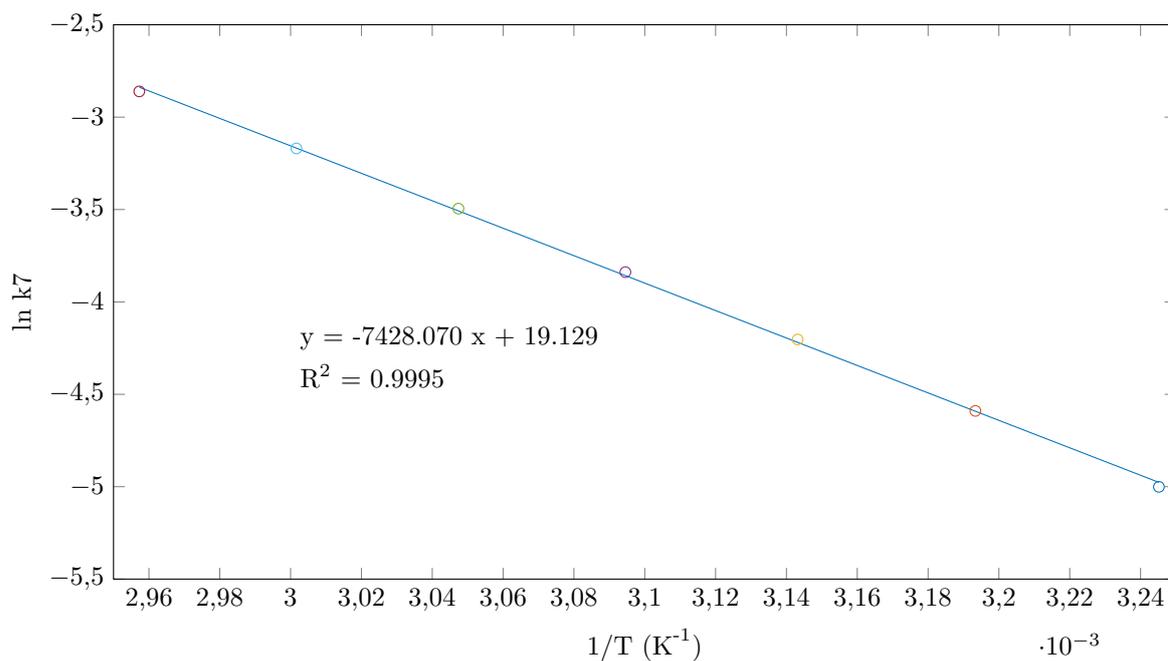
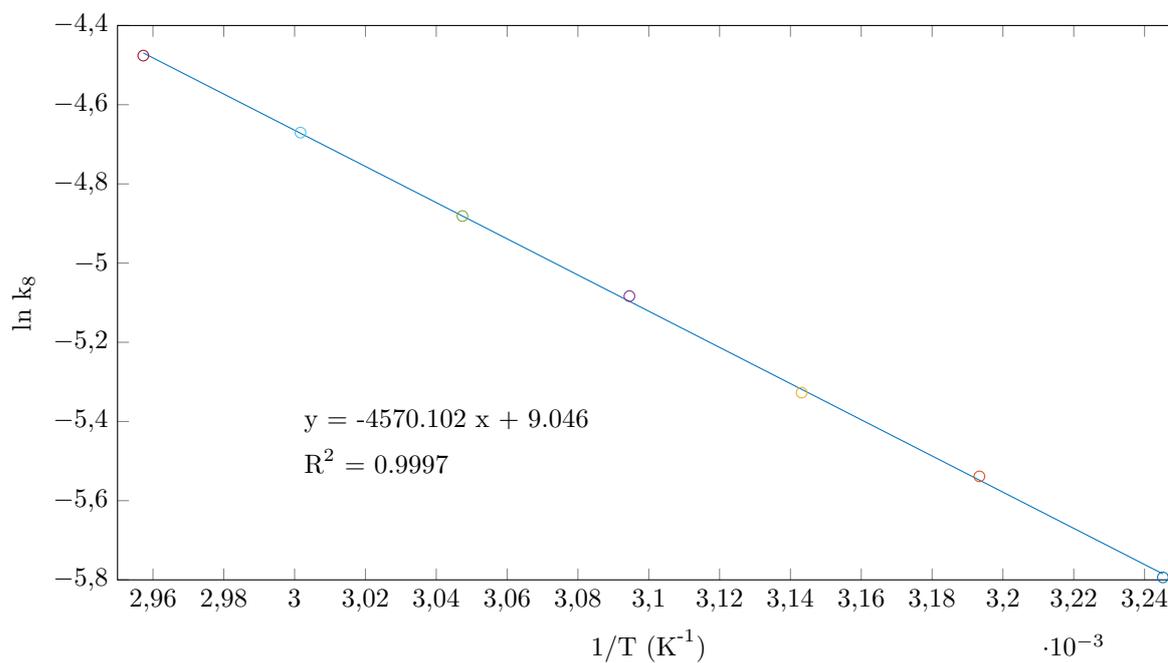
$$\ln k = \frac{-E_a}{R} \frac{1}{T} + \ln k_0 \quad (33)$$

Teniendo en cuenta la ecuación de una recta:

$$y = mx + n \quad (34)$$

Al representar la inversa de la temperatura en K (eje x) frente al logaritmo neperiano de las constantes (eje y) podremos obtener los valores de la energía de activación a partir de la pendiente de la recta y el factor preexponencial mediante el término independiente.

En siguientes figuras se muestran los ajustes de las constantes k_7 y k_8 a diferentes temperaturas siguiendo el modelo de la ecuación de Arrhenius.

Figura 17: Linealització de la ecuación de Arrhenius para k_7 .Figura 18: Linealització de la ecuación de Arrhenius para k_8 .

Por tanto, las energías de activación y los factores preexponenciales para k_7 y k_8 quedan definidas en la siguiente tabla:

	E_a [cal/mol]	k_0 [$L \cdot mol^{-1} min^{-1}$]
k_7	$1,4761 \cdot 10^4$	$2,0301 \cdot 10^8$
k_8	$9,0817 \cdot 10^3$	$8,4830 \cdot 10^3$

Tabla 21: Datos energías de activación y factores preexponenciales Arrhenius reacción global.

Las optimizaciones se realizan con Matlab empleando los siguientes ficheros:

- *datos_modelo_1.m* Datos necesarios para realizar la simulación.
- *EDOs_modelo_1.m* Expresiones del modelo de transesterificación por etapas.
- *EDOs_modelo_1.k0.m* Expresiones del modelo de transesterificación global. Resuelve el sistema con los datos de k_7 y k_8 iniciales.
- *EDOs_modelo_1.k.m* Expresiones del modelo de transesterificación global. Resuelve el sistema con los datos de k_7 y k_8 finales.
- *dif_Y.m* Realiza la diferencia entre el modelo base (modelo por etapas) y el modelo de ajuste (modelo global).
- *optimizacion.m* Realiza el ajuste de parámetros entre el modelo base y el modelo de ajuste.
- *principal_EDOs_modelo_1.m* Realiza la simulación para el modelo base.
- *simulacion_ajuste_linealizacion.m* Realiza la simulación para el modelo base y ajusta el modelo global obteniendo k_7 y k_8 para diferentes temperaturas. Finalmente con los datos de las constantes calcula las energías de activación y los factores preexponenciales realizando una linealización de la ecuación de Arrhenius.

4.2.3 Validación del modelo obtenido con datos experimentales.

Con el fin de contrastar los resultados experimentales obtenidos con constantes cinéticas obtenidas, en la Figura 19 se representa la simulación para el modelo cinético de una sola reacción (reacción global) en fracciones másicas, de éste modo se puede añadir a la gráfica los datos de fracciones másicas obtenidas en la producción de biodiésel y glicerina en el laboratorio.

A continuación se muestran las masas y fracciones másicas obtenidas en los ensayos de laboratorio con KOH como catalizador, aceite de girasol y metanol como reactivos, y bajo las siguientes condiciones: velocidad de agitación de 500 rpm, relación metanol/aceite de 6:1 y con una cantidad de catalizador de 0,15 % wt. respecto al aceite.

	Masa inicial[g]	Fracción másica	Masa final[g]	Fracción másica
Aceite de girasol (Triglicérido)	363,012	0,821	-	-
Metanol	79,058	0,179	-	-
Glicerina	-	-	66,925	0,151
Biodiésel	-	-	364,156	0,824

Tabla 22: Masas y fracciones másicas de reactivos y productos en la producción de biodiésel.

Recogiendo la información obtenida en la Tabla 14, se obtienen las siguientes masas de los productos:

- Masa glicerina obtenida:

- Masa de jabón: $0,0651 \text{ g oleato de potasio/g glicerina} \cdot 66,925 \text{ g glicerina} = 4,357 \text{ g oleato en glicerina}$.
- Masa de catalizador: $0,0078 \text{ g KOH/ g glicerina} \cdot 66,925 \text{ g glicerina} = 0,522 \text{ g KOH en glicerina}$.
- Masa de triglicérido como trioleína presente en la fase glicerina:

$$0,2176\% \frac{66,925 \text{ g GL}}{100} = 0,146 \text{ g GL combinada}$$

$$\frac{0,1456 \text{ g GL combinada}}{92,094 \text{ g/mol}} = 1,58 \cdot 10^{-3} \text{ moles GL} = \text{moles TG}$$

$$1,58 \cdot 10^{-3} \text{ moles TG} \cdot 885,432 \text{ g/mol} = 1,400 \text{ g TG}_{\text{trioleina}} \text{ en la fase GL}$$

- Masa glicerina restante: $66,925 - 4,357 - 0,522 - 1,400 = 60,646 \text{ g glicerina}$.

- Masa biodiésel obtenido:

- Masa de jabón: $4,90 \cdot 10^{-4} \text{ g oleato de potasio/g biodiésel} \cdot 364,156 \text{ g biodiésel} = 0,178 \text{ g oleato en biodiésel}$.
- Masa de glicerina libre y glicéridos no reaccionados:

- * Glicerina libre:

$$0,0207\% \text{ de } 364,156 \text{ g de biodiésel} = 0,0754 \text{ g}$$

- * Glicerina combinada:

$$0,2176\% \cdot 364,156 \text{ g biodiésel} = 0,792 \text{ g de GL}$$

$$\frac{0,792 \text{ g GL}}{92,093 \text{ g/mol}} = 8,60 \cdot 10^{-3} \text{ moles de GL}$$

Considerando que toda la glicerina estaba como trioleína (TG):

$$8,60 \cdot 10^{-3} \text{ moles} \cdot 885,432 \text{ g/mol} = 7,618 \text{ g de TG}$$

- Masa biodiésel restante: $364,156 - 0,178 - 0,0754 - 7,618 = 356,285 \text{ g biodiésel}$.

Por otro lado, para convertir el modelo, expresado en concentraciones, a fracciones másicas, se realizaron los siguientes cálculos:

- Convertir las concentraciones a fracciones molares según:

$$x_i = \frac{C_i}{\sum C_i} \quad (35)$$

$$\sum C_i = C_{TG} + C_A + C_E + C_{GL} \quad (36)$$

- A continuación, sabiendo las fracciones molares y las masas molares de cada componente, se calcularán las fracciones másicas.

$$w_i = x_i \frac{M_i}{\sum x_i \cdot M_i} \quad (37)$$

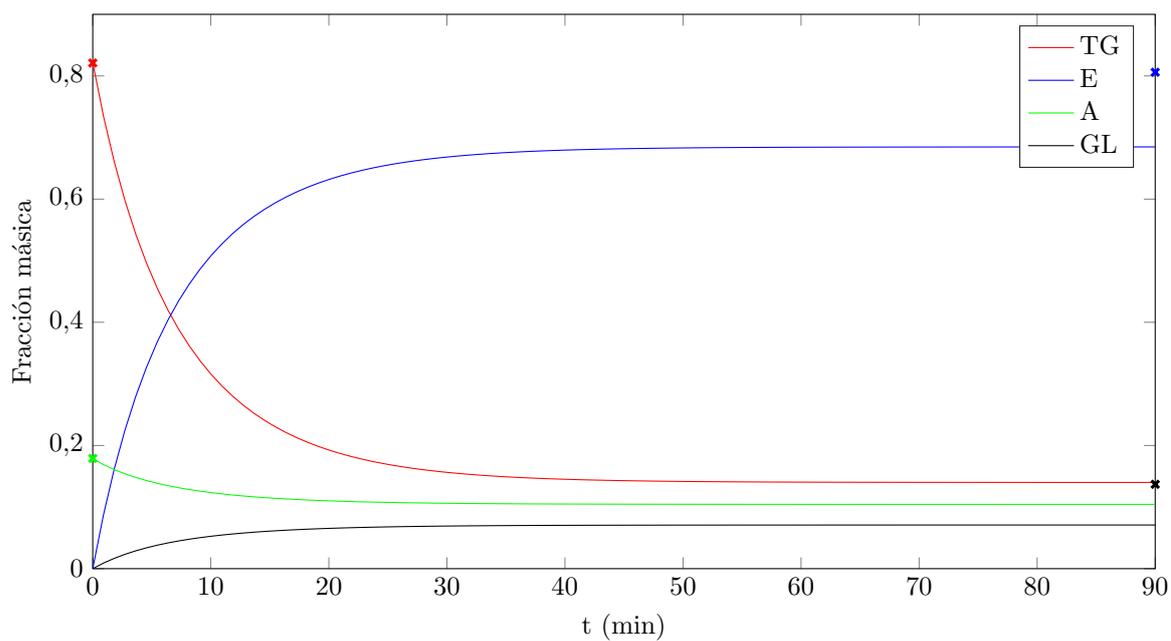


Figura 19: Comprobación de la simulación del modelo cinético por etapas.

De la Figura 19 se aprecia que los datos iniciales referentes a los reactivos (triglicérido y metanol) son idénticos a los de la simulación, pues en ambos casos la relación estequiométrica triglicérido/aceite es de 1:6. En cambio, en los productos se observa una diferencia entre el modelo simulado y los resultados. Esto puede ser debido a que los productos no fueron purificados al 100% en el laboratorio, pues las masas obtenidas contienen metanol no reaccionado. Además, en el caso del TG al final de la reacción, habría que considerar que no toda la glicerina combinada será triglicérido, por lo tanto, la masa de TG sería menor y el exceso mayor.

5. Diseño de la planta piloto

5 Diseño de la planta piloto.

5.1 Diseño del reactor.

Para el diseño del reactor de transesterificación para la producción de biodiésel por catálisis básica homogénea, se consideró un reactor de mezcla completa (CSTR).

Para alcanzar una buena conversión del aceite al metil éster (90-98%), se ha de conseguir un tiempo de residencia de 90 minutos. [17].

Por tanto, el reactor debe tener unas dimensiones suficientes para que el tiempo de residencia sea cercano a 90 minutos. Las ecuaciones que rigen el nuevo modelo que considera un flujo de entrada y de salida son las siguientes:

$$r_{TG} = \frac{d[TG]}{dt} = -k_7[TG][A] + k_8[GL][E] + \frac{Q_e}{V}[TG_0] - \frac{Q_s}{V}[TG] \quad (38)$$

$$r_A = \frac{d[A]}{dt} = 3(-k_7[TG][A] + k_8[GL][E]) + \frac{Q_e}{V}[A_0] - \frac{Q_s}{V}[A] \quad (39)$$

$$r_E = \frac{d[E]}{dt} = 3(k_7[TG][A] - k_8[GL][E]) + \frac{Q_e}{V}[E_0] - \frac{Q_s}{V}[E] \quad (40)$$

$$r_{GL} = \frac{d[GL]}{dt} = k_7[TG][A] - k_8[GL][E] + \frac{Q_e}{V}[GL_0] - \frac{Q_s}{V}[GL] \quad (41)$$

Donde:

- Q_e : Caudal de entrada al reactor (L/min).
- Q_s : Caudal de salida del reactor (L/min).
- V : Volumen del reactor (L).

Como ProMax realiza los cálculos en régimen estacionario, planteamos el sistema de ecuaciones anterior en régimen estacionario:

$$TG \rightarrow -k_7[TG][A] + k_8[GL][E] + \frac{Q_e}{V}[TG_0] - \frac{Q_s}{V}[TG] = 0 \quad (42)$$

$$A \rightarrow 3(-k_7[TG][A] + k_8[GL][E]) + \frac{Q_e}{V}[A_0] - \frac{Q_s}{V}[A] = 0 \quad (43)$$

$$E \rightarrow 3(k_7[TG][A] - k_8[GL][E]) + \frac{Q_e}{V}[E_0] - \frac{Q_s}{V}[E] = 0 \quad (44)$$

$$GL \rightarrow k_7[TG][A] - k_8[GL][E] + \frac{Q_e}{V}[GL_0] - \frac{Q_s}{V}[GL] = 0 \quad (45)$$

El balance materia global sería:

$$\frac{Q_e}{V}([TG_0] + [A_0]) - \frac{Q_s}{V}([TG] + [A] + [E] + [GL]) = 0 \quad (46)$$

Por lo que la relación entre el caudal de entrada y el de salida es:

$$\frac{Q_e}{V}([TG_0] + [A_0]) = \frac{Q_s}{V}([TG] + [A] + [E] + [GL]) \quad (47)$$

Como valores iniciales para la simulación estableceremos un caudal volumétrico de entrada de 1 L/min y un volumen del reactor de 90 L.

Teniendo en cuenta la expresión del volumen de un cilindro para dimensionar el reactor:

$$V = \pi r^2 h \quad (48)$$

Las dimensiones iniciales del reactor para la simulación, suponiendo un espesor de las paredes del reactor de 10cm, serán:

- Longitud: 0,85m.
- Diámetro exterior: 0.58m.
- Diámetro interior: 0,37m.

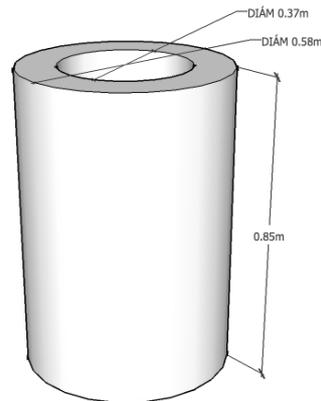


Figura 20: Dimensiones del reactor de transesterificación para la planta piloto.

5.2 Simulación del reactor.

Una vez especificados los flujos de entrada y salida, junto con las dimensiones del reactor, se procederá a simular el reactor, para ello se empleó el simulador de procesos *ProMax*, empleando el paquete termodinámico NRTL-PR [18]. El modelo termodinámico NRTL es capaz de representar el comportamiento de equilibrios LV, LL y LLV. Además permite modelar sistemas donde existe un amplio rango de puntos de ebullición o composición entre componentes. [19]

En la Figura 21 se muestra la interfaz visual del simulador de procesos en el montaje del reactor.

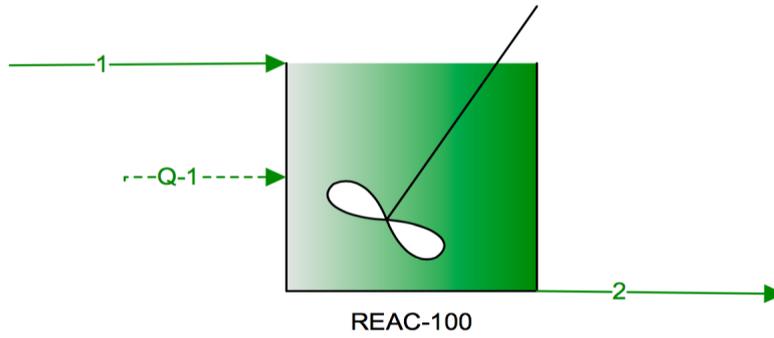


Figura 21: Reactor de transesterificación en ProMax.

La corriente de entrada al reactor tiene las siguientes propiedades correspondientes a una relación molar metanol/aceite de 6:1:

Temperatura	30-80 °C
Presión	1,0 atm
Flujo	1,0 L/min
x_{TG}	14,3 %
x_A	85,7 %
x_E	0,00 %
x_{GL}	0,00 %

Tabla 23: Corriente de entrada al reactor.

Realizando un ensayo a diferentes temperaturas empleando Matlab y ProMax, se obtuvieron los siguientes resultados:

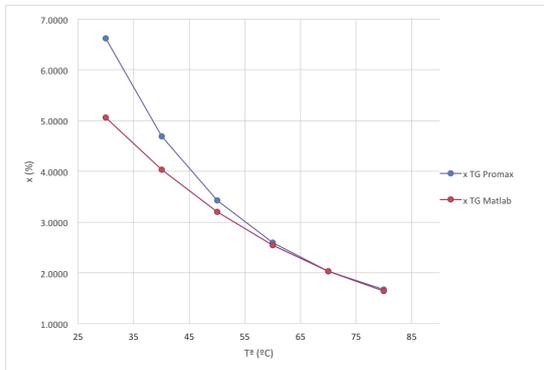


Figura 22: Fracción molar de triglicérido a la salida del reactor.

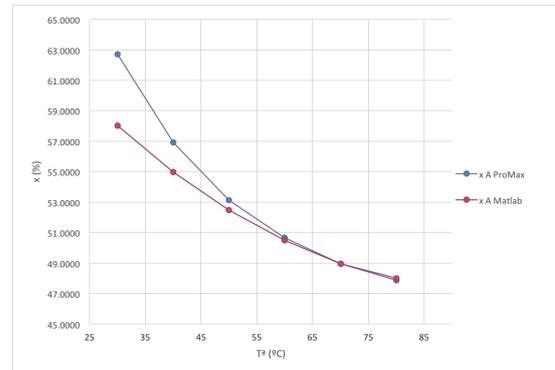


Figura 23: Fracción molar de metanol a la salida del reactor.

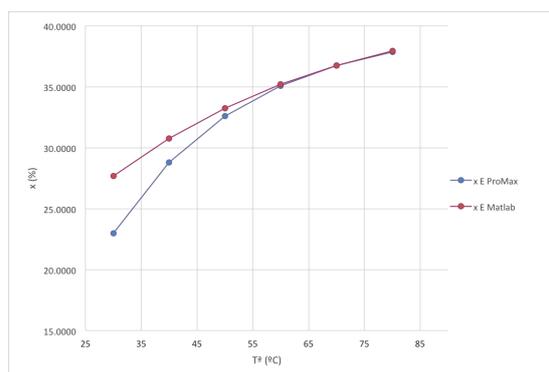


Figura 24: Fracción molar de biodiésel a la salida del reactor.

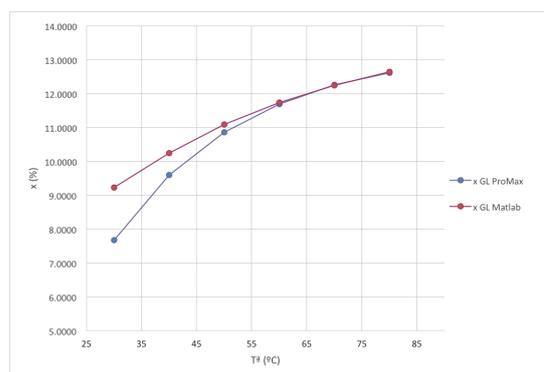


Figura 25: Fracción molar de glicerina a la salida del reactor.

Los cálculos en régimen estacionario con Matlab se realizaron empleando dos ficheros:

- *BM_RE_transesterificacion.m* Contiene todos los datos y ecuaciones necesarias para resolver el sistema.
- *steady_state_balances_solver.m* Resuelve el sistema de ecuaciones a partir de la información del archivo anterior.

Las simulaciones con ProMax para el reactor se realizaron empleando el fichero: *Reactor.pmx*

Se puede apreciar que para temperaturas superiores a 50°C, tanto las simulaciones con Matlab como las de ProMax ofrecen resultados muy similares.

Para optimizar el tamaño del reactor, se realizaron diferentes simulaciones variando el volumen del mismo manteniendo la temperatura de trabajo (50°C) y la relación Metanol/Aceite (6:1) constantes. En la siguiente figura se representa la conversión del triglicérido con respecto al volumen del reactor bajo las condiciones anteriores.

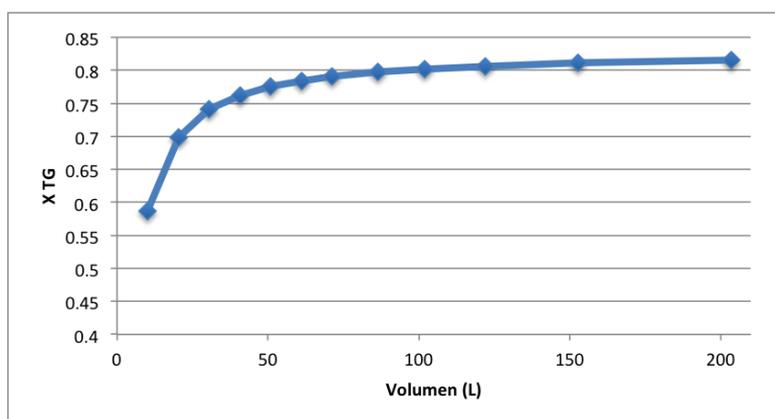


Figura 26: Efecto del volumen del reactor en la obtención de biodiésel.

Archivo ProMax: *Reactor_dif_vol.pmx*

Se puede apreciar que para volúmenes superiores a 60 L bajo las condiciones simuladas

no se aprecia una mejora considerable en cuanto a la conversión del triglicérido, por lo que seleccionaremos el reactor con un volumen de 60 L.

Por otra parte, mediante el simulador de procesos se obtuvo una imagen que representa la conversión del triglicérido en función de la relación estequiométrica triglicérido/metanol (Figura 27).

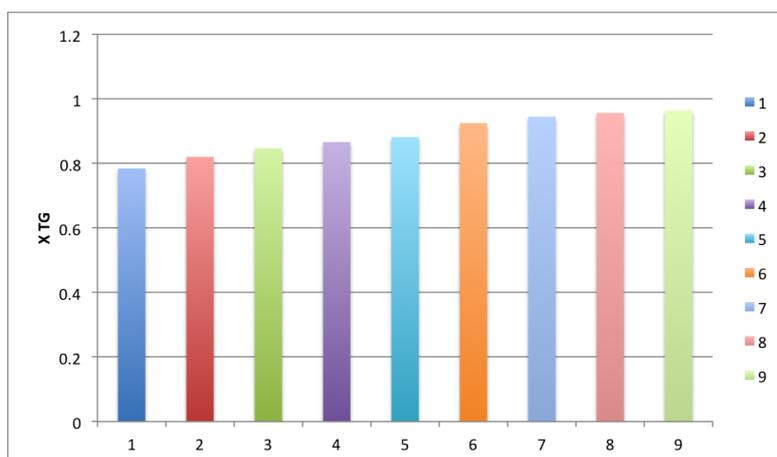


Figura 27: Efecto de la relación metanol/aceite en la conversión del triglicérido.
Archivo ProMax: *Reactor_dif_TG_A.pmx*

Donde:

1. Relación Metanol/Aceite 6:1.
2. Relación Metanol/Aceite 7:1.
3. Relación Metanol/Aceite 8:1.
4. Relación Metanol/Aceite 9:1.
5. Relación Metanol/Aceite 10:1.
6. Relación Metanol/Aceite 15:1.
7. Relación Metanol/Aceite 20:1.
8. Relación Metanol/Aceite 25:1.
9. Relación Metanol/Aceite 30:1.

Se aprecia que para obtener una buena conversión del aceite es conveniente trabajar con el metanol en exceso, de modo que el equilibrio se desplaza hacia los productos, produciendo una mayor conversión. Por otro lado, de esta forma se reduce la cantidad de aceite no reaccionado, el cual es más difícil de separar del biodiésel, además de ser un reactivo mucho más caro que el metanol. Seleccionaremos la relación metanol/aceite de 20:1 para el diseño del proceso industrial.

Finalmente, se realiza una simulación para determinar el caudal molar de entrada al reactor óptimo, manteniendo la relación triglicérido/metanol de 1:20 y la temperatura de reacción de 50°C.

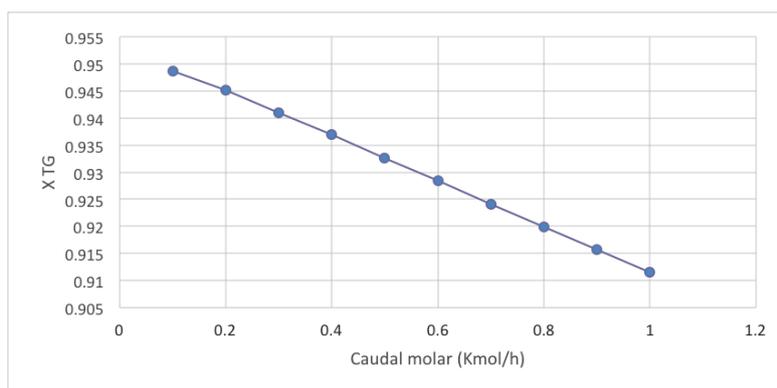


Figura 28: Efecto del caudal molar de entrada al reactor en la obtención de biodiésel.

Archivo ProMax: *Reactor_dif-caudal.pmx*

Con el fin de obtener una buena conversión y maximizar la cantidad de producto obtenido, se selecciona un caudal molar de entrada de 1,2 Kmol/h.

5.3 Tren de separación.

Una vez implementado el reactor en el simulador de procesos, se incorpora a la salida del reactor una serie de operaciones que servirán para separar y purificar los productos obtenidos. En la Figura 29 se muestra un esquema con las operaciones propuestas para llevar a cabo la separación de los productos.

A la salida del reactor (corriente 2) se incorpora un separador, el cual distingue la fase gaseosa (corriente 3), de gran pureza en metanol, que se aprovechará para recircularlo y ahorrar costes de este reactivo. Una corriente de líquido ligero (corriente 4) en la que estará la mayoría del biodiésel formado. Por último tendremos una corriente de líquido pesado (corriente 5) que contendrá principalmente glicerina, metanol y catalizador.

Para purificar el biodiésel se realizará un lavado con agua (corriente 6). De ésta forma, el agua arrastrará al metanol por su polaridad, y como el agua y la fase de biodiésel no son miscibles, podremos separarlas con facilidad por decantación. Finalmente, se calentará la corriente 9 a 110°C y 1 atm para evaporar el agua que pueda haber quedado. Se obtendrá una corriente (11) con elevada pureza en biodiésel.

Por otra parte, en cuanto a la corriente de líquido pesado (5), se llevará a una columna de destilación de 6 etapas [18]. A la salida del condensador encontraremos una corriente rica en metanol que se recuperará (corriente 17). A la salida del calderín (corriente 16) obtendremos glicerina de elevada pureza con restos de catalizador empleado (NaOH ó KOH). Para eliminar el catalizador habrá que neutralizarlo con un ácido (HCl) para formar la sal conjugada (NaCl ó KCl). Por último, con una filtración con membrana o destilación a vacío se podrá eliminar la sal formada [11]. En el trabajo no se considera esta última etapa de neutralización y purificación de la glicerina, por lo que el único producto que se comercializará será el biodiésel formado.

En la Tabla 24 se muestran los valores de flujos, composiciones y condiciones de cada corriente del proceso obtenidas con el simulador de procesos ProMax.

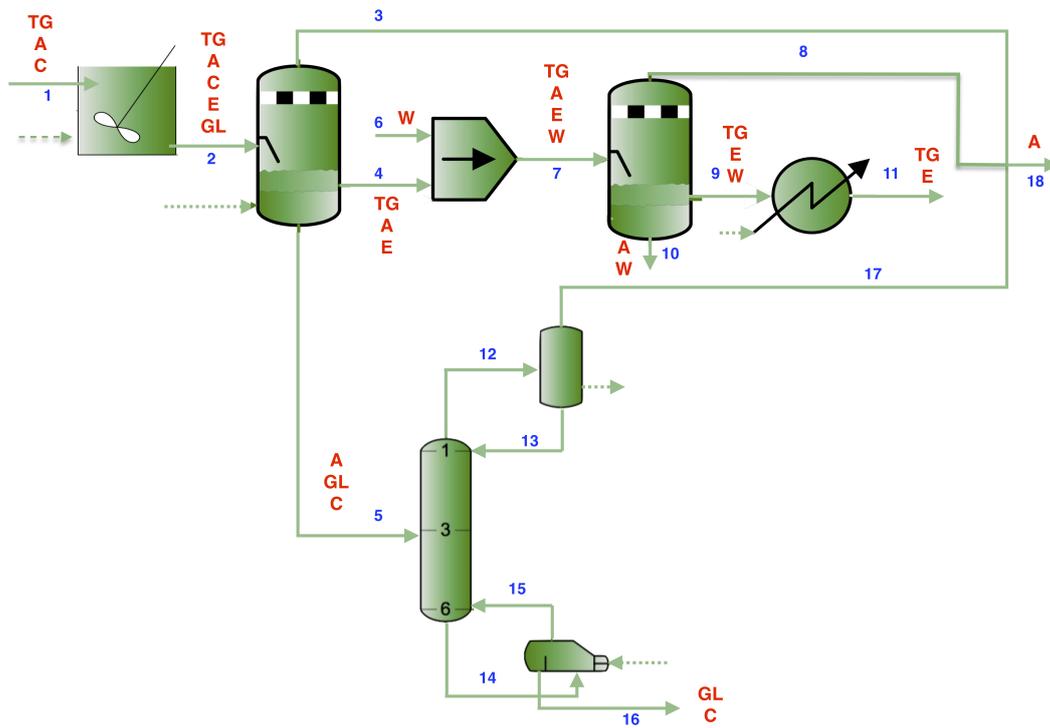


Figura 29: Diagrama de proceso: Producción y purificación de biodiésel y glicerina.
Reactor_separacion.pmx

Nomenclatura:

- TG: Triglicérido.
- A: Metanol.
- E: Biodiésel.
- GL: Glicerina.
- C: Catalizador.
- W: Agua.

	Corriente				
	1	2	3	4	5
Temperatura (°C)	25,00	68,45	72,00	72,00	72,00
Presión (atm)	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
Flujo Molar (Kmol/h)	1,20	1,20	0,79	0,26	0,14
Flujo másico (Kg/h)	86,97	86,97	25,43	53,69	7,85
Flujo volumétrico (L/min)	2,55	1,70	368,10	1,05	0,12
x TG (%)	4,73	0,22	0,00	0,99	0,00
x A (%)	94,64	81,01	100,00	36,64	57,96
x E (%)	0,00	13,55	0,00	61,91	0,00
x GL (%)	0,00	4,52	0,00	0,46	36,82
x W (%)	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
x C (%)	0,63	0,63	0,00	0,00	5,22

	Corriente				
	6	7	8	9	10
Temperatura (°C)	25,00	49,87	49,88	49,88	49,89
Presión (atm)	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
Flujo molar (Kmol/h)	1,79	2,05	0,00	0,18	1,88
Flujo másico (Kg/h)	32,22	85,91	0,00	50,75	35,15
Flujo volumétrico (L/min)	0,54	1,61	0,00	1,00	0,60
x TG (%)	0,00	0,13	0,00	1,47	0,00
x A (%)	0,00	4,69	0,00	2,61	4,89
x E (%)	0,00	7,93	0,00	92,49	0,00
x GL (%)	0,00	0,06	0,00	0,00	0,06
x W (%)	100,00	87,20	0,00	3,43	95,05
x C (%)	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00

	Corriente				
	11	12	13	14	15
Temperatura (°C)	110,00	64,39	64,39	278,24	288,14
Presión (atm)	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
Flujo molar (Kmol/h)	0,18	0,25	0,17	0,24	0,18
Flujo másico (Kg/h)	50,75	8,01	5,35	21,87	16,70
Flujo volumétrico (L/min)	1,06	113,40	0,12	0,34	136,62
x TG (%)	1,47	0,00	0,00	0,00	0,00
x A (%)	2,61	100,00	100,00	0,15	0,20
x E (%)	92,49	0,00	0,00	0,00	0,00
x GL (%)	0,00	0,00	0,00	96,75	99,80
x W (%)	3,43	0,00	0,00	0,00	0,00
x C (%)	0,00	0,00	0,00	3,10	0,00

	Corriente		
	16	17	18
Temperatura (°C)	288,14	64,39	71,28
Presión (atm)	1,00	1,00	1,00
Flujo molar (Kmol/h)	0,06	0,08	0,88
Flujo másico (Kg/h)	5,18	2,67	28,10
Flujo volumétrico (L/min)	0,08	37,80	405,90
x TG (%)	0,00	0,00	0,00
x A (%)	0,00	100,00	100,00
x E (%)	0,00	0,00	0,00
x GL (%)	87,59	0,00	0,00
x W (%)	0,00	0,00	0,00
x C (%)	12,41	0,00	0,00

Tabla 24: Datos de las corrientes de proceso obtenidas con ProMax
Reactor_separacion.pmx

6. Estimación económica de la planta piloto

6 Estimación económica de la planta piloto.

Dividiremos la estimación económica en secciones, distinguiendo por una parte los costes asociados a los equipos y por otra se analizarán los costes necesarios en reactivos y los ingresos que generarán los productos. También se valorarán los costes de personal y los relacionados con las instalaciones (montaje y mantenimiento).

Con la información obtenida en las simulaciones, se podrá dimensionar la planta, sabiendo las propiedades de cada corriente del proceso.

6.1 Coste de equipos.

6.1.1 Reactor.

El reactor empleado para la transesterificación es de tipo continuo de tanque agitado (CSTR). Se selecciona un volumen del reactor de 60 L de acuerdo con la simulación representada en la Figura 26. Con el reactor seleccionado obtendremos una producción de 22,33 Kg/h de biodiésel, lo que supone un total de 195,67 Tm/año con la planta en funcionamiento 24h al día 365 días al año.

En la Tabla 25 se muestran las características del reactor, así como una estimación de su precio.

Material	Acero inoxidable 316
Volumen [L]	60
Agitador	Sí
Calentador	Sí
Camisa	Sí
Presión interna	Atmosférica hasta 25 psi
Precio [2014 US \$]	17700

Tabla 25: Características del reactor industrial.
Fuente: Matches' [20].



Figura 30: Reactor continuo de tanque agitado con camisa.
Fuente: [21]

6.1.2 Columna de destilación.

La columna de destilación empleada tendrá condensador parcial y calderín. Se usará para la purificación de la fase glicerina.

Las especificaciones del equipo a emplear quedan definidas en la siguiente tabla:

Material	Acero inoxidable 316
Etapas	6
Condensador	Sí
Calderín	Sí
Precio [Enero 2016 US \$]	24678

Tabla 26: Características de la columna de destilación industrial.

Fuente: MHHE [22].

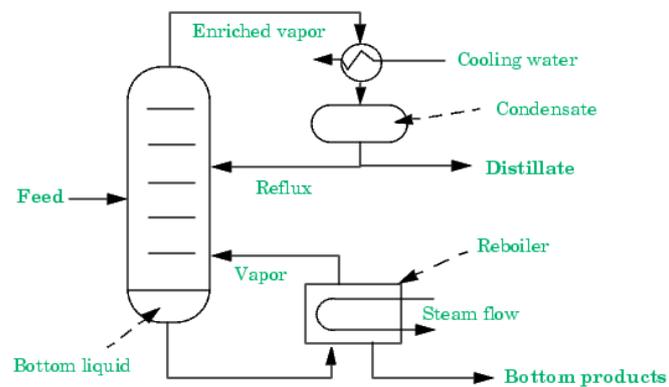


Figura 31: Columna de destilación con condensador y calderín.

Fuente: [23].

6.1.3 Separadores.

Se emplearán dos separadores capaces de separar fases líquidas de gaseosas. El separador tendrá un diámetro de 65,18 cm para cumplir las condiciones del proceso.

El tipo de separador empleado se puede apreciar en la siguiente imagen:

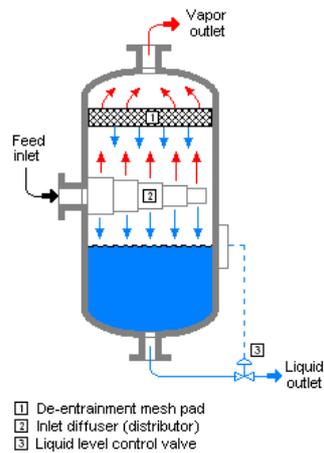


Figura 32: Separador Gas/Líquido tipo paleta.

Material	Acero semiduro
Tipo de separador	Gas/Líquido
Presión interna	Atmosférica hasta 250 psi
Precio [2014 US \$]	16900

Tabla 27: Características del separador industrial.
Fuente: Matches' [20].

6.1.4 Tanques

Se emplearán tanques para almacenar los productos formados (glicerina y biodiésel) para su posterior venta. También se emplearán tanques para las operaciones de mezclas. Los volúmenes han sido estimados a partir de los caudales volumétricos que circulan por las corrientes en las simulaciones realizadas.

La lista de tanques queda resumida en la Tabla 28.

	Volumen del tanque [L]	Precio [2014 US \$]
Lavado biodiésel	5	100
Recuperación de metanol	860	38500
Producción glicerina	55	14700
Producción biodiésel	860	38500
Material	Acero inoxidable 316	

Tabla 28: Características de los tanques industriales.
Fuente: Matches' [20].



Figura 33: Tanque de acero inoxidable.
Fuente: [24].

6.1.5 Bombas

Para la correcta circulación de los fluidos a través de las distintas corrientes del proceso, se requiere del uso de bombas capaces de impulsar los fluidos.

Para las corrientes líquidas, se emplearán bombas *Wilo STAR-ZD 25/6 EM*, cuyas características son las siguientes:

Velocidad máxima	2500 L/min
Rango de temperatura	Desde -10°C a 110°C
Precio [€2016]	1189,00

Tabla 29: Características de las bombas industriales.
Fuente: Salvador Escoda SA [25].



Figura 34: Bomba Wilo STAR-ZD 25/6 EM.
Fuente: Salvador Escoda SA [25].

Para mover las corrientes gaseosas se utilizarán un total de 5 sopladores, 1 que proporcione un caudal de 370 L/min y 1 con caudal de 38 L/min.

Caudal [L/min]	Precio [2014 US \$]
370	1000
38	300

Presión	Atmosférica
Material	Acero semiduro

Tabla 30: Características de los sopladores industriales.
Fuente: Matches' [20].

6.1.6 Intercambiador de calor.

Se requirieren de 6 intercambiadores de calor con las siguientes potencias:

1. 0,73 KW. Para calentar el fluido de la camisa del reactor.
2. 9,86 KW. Para enfriar el metanol hasta 25°C para recircularlo.
3. 1,78 KW. Para la última etapa de secado del biodiésel.
4. 7,86 KW. Para evaporar metanol residual después de la reacción.
5. 1,68 KW. Para el condensador de la columna de destilación.
6. 9,86 KW. Para el calderín de la columna de destilación.

Según la herramienta de estimación de costes empleada [22], el precio unitario de un intercambiador de calor con la potencia necesaria para cada corriente es de 676 \$ del año 2014.

6.1.7 Total equipos.

El precio total de los equipos necesarios para la producción de biodiésel y glicerina reúne los costes de los equipos anteriormente mencionados:

- Reactor.
- Columna de destilación.
- Separador.
- Tanque.
- Bombas.
- Intercambiador de calor.

Para la comparación de los precios se necesita convertir todos los costes de equipos en la misma moneda. Para convertir los Dólares estadounidenses de 2014 y 2016 a Euros se tienen en cuenta las siguientes relaciones de conversión (Figura 35 - 36).

EUR por 1 USD

31 Ene 2014 00:00 UTC - 23 Ene 2015 00:00 UTC
USD/EUR close:0.89239 low:0.71784 high:0.89239

Figura 35: Conversión Dolar estadounidense / Euro 2014.

Fuente: XE [26]

EUR por 1 USD

3 Ene 2016 00:00 UTC - 15 Jun 2016 12:46 UTC
USD/EUR close:0.89003 low:0.86751 high:0.92980

Figura 36: Conversión Dolar estadounidense / Euro 2016.

Fuente: XE [26]

Considerando los máximos y los mínimos en los cambios de divisa para los dos años de estudio (2014 y 2016), realizaremos el cambio de divisa tomando el valor medio de la relación Dolar/Euro de cada año (Tabla 31).

	USD/EUR		
Año	Mínimo	Máximo	Promedio
2014	0,71784	0,89239	0,80512
2016	0,89003	0,92980	0,90992

Tabla 31: Relación Dolar/Euro para 2014 y 2016

Fuente: XE [26]

Equipo	Precio Unitario [€]	Cantidad	Precio Total [€]
Reactor CSTR (60L)	14250.62	1	14250.62
Columna de destilación	30651.52	1	30651.52
Separador (sim diam 0,65m)	16900.00	2	33800.00
Tanque (5L)	124.21	1	124.21
Tanque (55L)	18258.26	1	18258.26
Tanque (860L)	47819.26	2	95638.52
Bomba Wilo	1189.00	13	15457.00
Soplador (370 L/min)	805.12	1	805.12
Soplador (38 L/min)	241.54	1	241.54
Intercambiador de calor	542.42	6	3254.49
Total Equipos			212481.28

Tabla 32: Coste total de equipos.

6.2 Costes en electricidad.

Teniendo en cuenta los equipos a emplear y sus requerimientos energéticos, podemos hallar la potencia necesaria para la planta.

Equipo	Potencia Unitaria [kW]	Unidades	Potencia Total [kW]
Agitador reactor	0,90	1	0,90
Intercambiador de calor	0,73	1	0,73
	0,55	1	7,86
	0,93	1	1,78
	0,58	1	3,49
	1,01	1	1,68
	1,96	1	9,86
Bombas	0,2	13	2,6
Sopladores	0,2	5	1,0
Total			29,90

Tabla 33: Potencia eléctrica necesaria.

Fuente: Salvador Escoda SA [25].

Según la tarifa 3.1 A de Iberdrola [27], para potencias superiores a 15 kW, el precio de la factura energética anual se puede hallar de la siguiente manera:

$$29,90kW \cdot 24h \cdot 0,057360 \frac{\text{€}}{kWh} = 41,16 \frac{\text{€}}{\text{dia}} \quad (49)$$

Por tanto, el coste energético anual será de:

$$41,16 \frac{\text{€}}{\text{dia}} \cdot 365 \frac{\text{dia}}{\text{año}} = 15023,96 \frac{\text{€}}{\text{año}} \quad (50)$$

6.3 Costes en agua.

Para el proceso de lavado del biodiésel se requiere de una corriente de agua, cuyo caudal es el siguiente:

$$32,40 \frac{L}{h} \cdot \frac{1m^3}{1000L} \cdot 24 \frac{h}{\text{dia}} \cdot 365 \frac{\text{dia}}{\text{año}} = 283,83 \frac{m^3}{\text{año}} \quad (51)$$

Según las tarifas consultadas, para usos comerciales y asimilados a comercial, tendríamos un coste de agua de 0,4061 €/m³ [28]. Por lo que el precio anual en agua sería de:

$$283,83 \frac{m^3}{\text{año}} \cdot 0,4061 \frac{\text{€}}{m^3} = 115,26 \frac{\text{€}}{\text{año}} \quad (52)$$

6.4 Costes de explotación.

Para el cálculo del presupuesto de explotación calcularemos los costes y los beneficios que generaría la planta en un periodo de 10 años.

Con una producción en funcionamiento 24 h al día, 365 días al año, obtendremos el siguiente volumen de producción:

Volumen De Producción	442242.81	Kg/año
Capital De Inversión	212481.28	€

En cuanto al coste de las materias primas por Kg de biodiésel producido obtenemos:

Coste Materias Primas	Cantidad Requerida (kg/kg producto)	Precio (€/kg mat prima)	Coste (€/kg producto)
Materia Prima			
Metanol	0.1642	0.5226	0.0858
Aceite girasol	0.9959	0.9191	0.9154
NaOH	0.5950	0.4138	0.2462
Coste Total de Materias Primas	€/kg		1.2473

La depreciación del capital se calculará según la siguiente expresión:

$$D = \frac{C}{t \cdot V} \quad (53)$$

Donde:

- C: Capital de inversión en €.
- t: Periodo de explotación en años.
- V: Volumen de producción en Kg/año.

Por tanto:

$$D = \frac{2212481,28}{10 \cdot 4442242,81} = 4,80 \cdot 10^{-2} \text{ €/Kg} \quad (54)$$

En lo referente al resto de costes fijos, estableceremos una serie de factores a aplicar según bibliografía [29] para estimar factores como el mantenimiento, la administración... Por otro lado, en cuanto a recursos humanos, se dispondrá de un operario por cada uno de los tres turnos de la jornada. A continuación se detallan los costes fijos estimados:

Otros Costes Fijos			
Coste De Mano de Obra Operativo	1 operadorx3turnosx67458,36 €/año	202375.13	€/año
Coste De Mano de Obra No Operativo	0.6x202375.13€/año	121425.08	€/año
Suministros	0.3x202375.13	60712.54	€/año
Admnsitración/Gastos Generales	0.9x202375.13	182137.61	€/año
Mantenimiento	0.02x capital	4249.63	€/año
Agua		115.26	€/año
Electricidad		15023.96	€/año
Servicios Públicos	0.01xcapital	2124.81	€/año
Otros	0.01xcapital	2124.81	€/año
Costes Fijos Anuales Totales		590288.82	€/año
Costes Fijos Totales		1.33	€/kg

Por tanto, el coste total de fabricación será la suma de los costes fijos, la depreciación del capital y el coste total de materias primas:

$$\text{Coste Total de Fabricación} = 1,33 + 4,80 \cdot 10^{-2} + 1,25 = 2,63 \text{ €/Kg} \quad (55)$$

6.5 Balance total.

En la Tabla 34 se muestra el balance económico total de explotación de la planta.

		[€]
Costes Totales Anuales	Producción anual x Coste de fabricación	1163168.25
Ingresos Totales Anuales	Producción anual x Coste biodiésel (0.656 €/Kg)	290111.28
Balance Total	Costes anuales - Ingresos anuales	-873056.96

Tabla 34: Balance total de explotación.

El balance total es negativo. El coste del aceite refinado es uno de los mayores costes en cuanto al coste de las materias primas, no obstante, respecto al coste total de fabricación, lo que hace que el proceso no sea rentable son los salarios de los operarios que trabajarían en la planta.

Además, no se ha considerado la etapa de neutralización de la glicerina, por lo que para poder comercializarla adecuadamente se debería purificar. Esto supone una mayor inversión en equipos, materias primas y energía, aunque se podría comercializar y por tanto, los ingresos aumentarían.

7. Conclusiones

7 Conclusiones.

El uso de biocombustibles es una vía alternativa a los combustibles fósiles, cuyas reservas son limitadas y que además son los responsables de la mayor parte de la contaminación atmosférica. En cambio, los biocombustibles contribuyen a la reducción del efecto invernadero y son una fuente de energía reciclable.

En el trabajo se ha llevado a cabo la producción de biodiésel y glicerina a partir de metanol y aceite de girasol mediante transesterificación básica homogénea. Se ha propuesto una forma de producción a escala de laboratorio, además de realizar su posterior análisis y control de calidad. Por otra parte, basándose en bibliografía, se ha obtenido un modelo cinético para la transesterificación a partir de la reacción global del proceso, simplificando así el modelo y los componentes que intervienen.

La producción de biodiésel por catálisis básica homogénea es un proceso sencillo y poco laborioso, no obstante la extracción y purificación de las fases de biodiésel y glicerina necesitan de operaciones que complican el proceso y lo encarecen. En cambio, en el análisis de calidad de los productos obtenidos se emplean técnicas que requieren de mucho tiempo para cada ensayo.

El modelo cinético para la transesterificación obtenido por ajuste, es una buena aproximación del modelo convencional de tres reacciones para temperaturas superiores a 60°C.

El simulador de procesos empleado permite estimar la producción de la planta piloto, pudiendo diseñarla a partir de los datos obtenidos.

La estimación económica realizada determina que la producción de biodiésel a partir de aceites vegetales refinados no es una opción rentable, puesto que el coste de las materias primas y de los operarios son muy elevados, haciendo que el coste de producción del producto (biodiésel) sea superior a su precio de venta.

Apéndices

Apéndices

A Análisis de propiedades.

Valor Ácido - Número de Neutralización

AOCS OFFICIAL METHOD CD 3A-63 FOR ACID VALUE TEST [30]

Fundamento de análisis

Se define el valor ácido como el número de miligramos de hidróxido de potasio KOH necesarios para neutralizar los ácidos grasos libres en un gramo de muestra. El método se puede aplicar a grasas o aceites animales, vegetales y marinas; ya sean crudos o refinados.

Reactivos y materiales

Materiales:

1. Matraz Erlenmeyer (250 mL).
2. Bureta (50 mL).
3. Agitador magnético.
4. Mechero Bunsen.
5. Balanza.

Reactivos:

1. Disolución KOH .
 - 0.1 N
 - 0.01 N
2. Disolución base. 1:1 Alcohol isopropílico y tolueno.
3. Fenolftaleína 1,0 % en alcohol isopropílico.

Procedimiento

1. Añadir 0,8 mL de fenolftaleína en 50 mL de la disolución base. Neutralizar con KOH 0,01 N. La cantidad de KOH empleada en la neutralización será el blanco (B).
2. Empleando la Tabla 35 se estima la cantidad de muestra sabiendo el valor ácido esperado que se va a analizar.
3. Pesar la cantidad de la muestra en un matraz Erlenmeyer.
4. Añadir 50 mL de la disolución base. Hay que asegurarse de que la muestra se disuelve completamente. En algunos casos se necesita calentar para disolver.
5. Agitar fuertemente mientras se hace la valoración con el KOH 0.1 o 0.01 N (dependiendo de la intensidad del valor ácido de la muestra). El color rosáceo debe permanecer durante 30 segundos. La cantidad de KOH empleada en éste paso la llamaremos A.

Valor Ácido	Cantidad de muestra (g)
0 - 1	20
1 - 4	10
4 - 15	2,5
15 - 75	0,5
75 o más	0,1

Tabla 35: Tamaño de la muestra para la neutralización

Cálculos

El valor ácido se calculará mediante la siguiente expresión:

$$Valor \text{ Ácido} = (A - B) \cdot N \cdot \frac{56,1}{W} \quad [mg \text{ KOH}/g \text{ muestra}] \quad (56)$$

Donde:

- A: mL de (0.1N or 0.01N *KOH*) empleado en la valoración.
- B: mL de (0.1N or 0.01N *KOH*) empleado en la valoración del blanco.
- N: normalidad del *KOH* empleada.
- W: gramos de muestra analizada.

Contenido en Ácidos Grasos Libres

El contenido de ácidos grasos libres en aceites vegetales crudos y refinados, aceites marinos y grasas naturales se obtiene mediante norma *AOCS Ca 5a-40*, que se basa en la valoración de la muestra de aceite disuelta en etanol 95% con disolución estándar de NaOH hasta viraje de fenolftaleína. No obstante, en el caso de que se disponga del valor o número ácido se puede calcular % AGL (como oléico).

Sabiendo las expresiones para el valor ácido y para el contenido en ácidos grasos libres se puede establecer la relación entre ambas propiedades:

$$AGL \text{ como oléicos (\%)} = \frac{mL \text{ álcali} \cdot N \cdot 28,2}{W} \quad (57)$$

$$Valor \text{ Ácido} = \frac{mL \text{ álcali} \cdot N \cdot 56,1}{W} \quad (58)$$

$$\frac{AGL \text{ como oléicos (\%)}}{Valor \text{ Ácido}} = \frac{28,2}{56,1} = 0,502 \quad (59)$$

Valor de Saponificación

Fundamento de análisis

El valor de saponificación se refiere a la cantidad de KOH (en mg) necesaria para saponificar 1g de aceite o grasa. A menor valor de saponificación, mayor será el peso molecular de los ácidos grasos en los glicéridos y viceversa. [31]

Reactivos y materiales

Materiales:

1. Matraz cónico (Erlenmeyer).
2. Condensador de aire (1m de longitud) o un condensador de reflujo de 65 cm mínimo. (Se debe ajustar correctamente a la boca del matraz).
3. Manta eléctrica.

Reactivos:

1. Disolución de KOH 0,5 M en medio alcohólico.
Hacer reflujo de 1,2 L de alcohol durante 30 minutos con 10 g de KOH y 6 g de aluminio granulado o papel de aluminio. Destilar y recoger 1 L después de descartar los primeros 50 mL.
Disolver 40 g de KOH en el litro obtenido anteriormente manteniendo la temperatura por debajo de $15^{\circ}C$ mientras se disuelve el hidróxido. Dejar reposar durante la noche, decantar el líquido claro y guardar en una botella bien cerrada.
2. Fenolftaleína (1%).
3. Disolución de HCl (Aprox. 0,5 N).

Procedimiento

1. Fundir la muestra (en caso de no ser completamente líquida). A continuación, hay que filtrar la muestra con un filtro de papel para eliminar impurezas y trazas.
2. Asegurarse de que la muestra está completamente seca. Se recoge entre 1,5 y 2,0 g de muestra en un vaso Erlenmeyer de 250 mL. Después, añadir 25 mL de la disolución de KOH en medio alcohólico.
3. Unir con un condensador de aire los vasos de la muestra (1,5 - 2 g de aceite/grasa) con 25 mL de KOH junto con el vaso del blanco (25 mL de KOH en medio alcohólico). Los vasos estarán en mantas eléctricas para calentarlos.
4. Hervir suavemente pero de forma constante hasta que la saponificación sea completa (cuando no se aprecia materia grasa y el aspecto de la disolución es más clara). El tiempo de ebullición será de 1 hora aproximadamente.
5. Enfriar los vasos y el condensador (se puede enjuagar el condensador con unos 10 mL de etanol caliente neutralizado con fenolftaleína como indicador).

6. Finalmente, valorar el exceso de KOH con HCl 0,5 N empleando aproximadamente 1,0 mL de fenolftaleína. (El volumen de HCl será S). Este paso se realizará tanto para el vaso que contiene la muestra como para el blanco.

Cálculos

El valor de saponificación se calcula de la siguiente manera:

$$\text{Valor Saponificación} = \frac{56,1 \cdot N \cdot (B - S)}{W} \quad (60)$$

Donde:

- N: normalidad del HCl empleado.
- B: volumen en ml del HCl empleado para neutralizar el blanco.
- S: volumen en ml del HCl empleado para neutralizar la muestra.
- W: masa de la muestra utilizada.

Determinación de jabones y catalizador en aceites

AOCS Cc 17-79 (modificada) [32]

Fundamento de análisis

Los ácidos grasos libres presentes en la disolución reaccionarán con el catalizador para formar jabones. Éstos jabones se eliminarán durante el proceso de lavado.

El método trata de determinar la cantidad de catalizador y de jabones formados durante la reacción de transesterificación.

Reactivos y materiales

Materiales:

1. Vasos de 150 mL.
2. Bureta.
3. Agitador magnético.

Reactivos:

1. Agua destilada.
2. Acetona con un 2 % de agua destilada.
3. HCl 0,01 N.
4. Fenolftaleína al 1 % en alcohol isopropílico.
5. Azul de bromofenol al 1 % en agua destilada.

Procedimiento

1. Disolver la muestra en 100 mL de acetona con un 2% de agua destilada. El tamaño de la muestra dependerá de la cantidad de catalizador y jabón esperado. (0,5g de muestra para glicerina cruda, 5g de muestra para metil ésteres no lavados, 100g para metil ésteres lavados).
2. Añadir 2 mL de fenolftaleína.
3. Valorar con HCl 0,01 N hasta un color rosáceo claro. En éste punto, se habrá neutralizado las aportaciones del catalizador restante en la muestra.
El volumen, en mL, de HCl empleado lo llamaremos **A**.
4. Añadir 1 mL de azul de bromofenol.
5. Continuar la valoración hasta que se produzca un cambio de color azul a amarillo. El pH obtenido será suficiente para transformar el jabón restante en ácidos grasos libres y sal ($NaCl$).
El volumen, en mL, de HCl empleado en éste paso será **B**.

Cálculos

La cantidad de catalizador se calcula del siguiente modo:

$$Catalizador(KOH) = \frac{A \cdot 0,01 \cdot 56,1}{1000 \cdot W} g KOH/g muestra \quad (61)$$

Donde:

- A: mL de HCl [0,01 N] empleados.
- W: masa de la muestra analizada en gramos.

La cantidad de jabón vendrá dada por la siguiente expresión:

$$Jabón = \frac{B \cdot 0,01 \cdot 320,56}{1000 \cdot W} g jabón (oleato de potasio)/g muestra \quad (62)$$

Donde:

- B: mL de HCl [0,01 N] empleados.
- W: masa de la muestra analizada en gramos.

Glicerina libre, total y combinada

AOCS OFFICIAL METHOD CA 14-56 FOR TOTAL, FREE AND COMBINED
GLYCEROL TEST [30]

Fundamento de análisis

Éste método determina la glicerina total, libre y combinada en grasas y aceites. El glicerol total se calculará después de saponificar la muestra; el glicerol libre se obtiene directamente de la muestra mediante la diferencia con el glicerol combinado.

Reactivos y materiales

Materiales:

1. Bureta de 50 mL.
2. Matraz aforado 1 L.
3. Pipetas de 10, 25, 50 y 100 mL.
4. Vasos de 400 mL y vidrios de reloj para tapar los vasos.
5. Agitador.
6. Recipientes de 100 y 1000 mL.
7. Vasos Erlenmeyer de 250 ó 300 mL, condensador de aire de 65 cm de longitud y juntas para el condensador y los Erlenmeyer.

Reactivos:

1. Ácido periódico ($HIO_4 \cdot 2H_2O$).
2. Tiosulfato de sodio ($Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$).
3. Ioduro potásico (KI).
4. Ácido salicílico.
5. Ácido acético glacial (99,5 %).
6. Disolución de almidón.

Hacer un test de sensibilidad. Coger 2 mL de la disolución de almidón en 100 mL de agua destilada y añadir 0,05 mL de disolución de Yodo 0.1 N. El color azul formado debe desaparecer al añadir 0,05 mL de tiosulfato de sodio 0,1 N.

7. Cloroformo ($CHCl_3$).

Las pruebas de blanco con ácido periódico con y sin cloroformo deben de estar de acuerdo en 0,5 mL. Si no es así, se requiere de un cloroformo más puro.

8. Dicromato potásico ($K_2Cr_2O_7$).

Se debe de moler y secar a 105-100°C hasta que el peso sea constante antes de usarlo.

9. Ácido clorhídrico (HCl).
10. Hidróxido de potasio (KOH).
11. Etanol (C_2H_6O)

Procedimiento

Disoluciones

1. Disolución de ácido periódico: Disolver 5,4 g de ácido en 100 mL de agua destilada y añadir 1900 mL de ácido acético glacial. Agitar la mezcla. Guardar la disolución en un recipiente oscuro.

NOTA: Se debe usar botellas de vidrio con cierre hermético. No usar tapones de corcho o goma bajo ninguna circunstancia.

2. Disolución de tiosulfato de sodio 0,1 N: disolver 24,8 g de tiosulfato en agua hasta obtener un volumen total de 1 L.

Para **estandarizar** la disolución hay que coger 25 mL de disolución estándar de dicromato (Disolución 5) en un vaso de 400 mL. Añadir 5 mL de *HCl* concentrado, 10 mL de disolución de *KI* (Disolución 3) y agitar.

Dejar reposar 5 minutos sin agitar, añadir 100 mL de agua destilada. Valorar con la disolución de tiosulfato hasta que casi desaparezca el color amarillo. Añadir 1-2 mL de la disolución de almidón (Disolución 4) y continuar con la valoración hasta que desaparezca el color azul.

La fuerza de la disolución de tiosulfato de calculará de la siguiente manera:

$$\text{Normalidad } Na_2S_2O_3 = \frac{2,5}{mL \text{ } Na_2S_2O_3 \text{ utilizado}} \quad (63)$$

3. Disolución de yoduro potásico: disolver 150 g de *KI* en agua destilada hasta un volumen total de 1 L. Proteger la disolución de la luz.
4. Disolución indicadora de almidón: hacer una pasta homogénea con 10 g de almidón soluble en agua destilada fría. Añadir 1 L de agua destilada hirviendo. Remover durante unos segundos y enfriar. Añadir ácido salicílico (1,25 g por litro) para conservar el almidón. Guardar en nevera a 4-10°C mientras no se use.
5. Disolución estándar de dicromato potásico 0,1 N: disolver 4,9035 g de dicromato molido y seco en 1 L de agua destilada a 25°C.
6. Disolución alcohólica de *KOH*: disolver 40 g de *KOH* en 1 L de etanol (95%). Filtrar la disolución si presenta un tono turbio.

Procedimiento para glicerina total

1. Pesar dos muestras con una diferencia máxima de $\pm 0,1$ mg en un Erlenmeyer. El tamaño de la muestra se indica en la Tabla 36

Glicerol total (%)	Tamaño aproximado de la muestra (g)	Precisión (g)	KOH en medio alcohólico (mL)	<i>CHCl₃</i> a añadir (mL)
10 - 40	2	$\pm 0,001$	50	99 \pm 0,2
5 - 20	4	$\pm 0,003$	50	96 \pm 0,2
2 - 8	10	$\pm 0,01$	100	91 \pm 0,1

Tabla 36: Tamaño de las muestras para el análisis de la glicerina total

2. Añadir la cantidad de KOH en medio alcohólico (Tabla 36). Conectar el condensador de aire y hervir suavemente durante 30 minutos en un baño.
3. Añadir la cantidad de cloroformo según la Tabla 36 mediante una bureta con una precisión de $\pm 0,2$ mL en un matraz de 1L. Después con una probeta, añadir 25 mL de ácido acético glacial.
4. Quitar el vaso del baño, limpiar el condensador con un poco de agua destilada, desconectar el condensador y pasar la muestra a un matraz de 1 L y lavar con aproximadamente 500 mL de agua destilada.
5. Tapar y agitar vigorosamente el matraz durante 30-60 minutos.
6. Añadir agua destilada hasta la marca (1 L), tapar y mezclar invirtiendo el matraz hasta que la fase acuosa y el cloroformo se separen.
7. Coger con una pipeta 50 mL de ácido periódico en una serie de dos vasos de 400 mL y añadir 50 mL de agua destilada en cada uno para preparar dos blancos.
8. Coger 50 mL de la fase acuosa del paso 6 por encima de un vaso de 400 mL que contiene 50 mL de ácido periódico y agitar suavemente. Cubrir con un vidrio de reloj y dejar reposar durante 30 minutos.
NOTA: Si la disolución acuosa contiene materia en suspensión, filtrar antes de pipetear la muestra para el test.
9. Añadir 20 mL de disolución de KI , mezclar suavemente y dejar reposar 1 minuto (nunca más de 5 minutos) antes de valorar. Proteger la disolución de la luz.
10. Diluir la muestra hasta unos 200 mL con agua destilada y valorar con la disolución estándar de tiosulfato. Continuar la valoración hasta que el color marrón del yodo casi desaparezca. Añadir 2 mL de indicador de almidón y continuar la valoración hasta que el color azul desaparezca.
11. Anotar el volumen de la bureta con una precisión de $\pm 0,01$ mL.
12. Los blancos se tratarán igual que las muestras. Repetir los pasos 9 y 10 para los blancos.
13. Si la valoración de la muestra (paso 11) es inferior del 0,8 de la valoración del blanco paso 12:
 - (a) Repetir el test con menores proporciones (50, 25, 10 y 5 mL) del paso 8 hasta que la valoración de la muestra sea mayor que el 0,8 del blanco ó,
 - (b) Si 10 mL (o menos) de la disolución de la muestra son necesarios para llevar a cabo la valoración dentro del límite establecido en el paso 13a, repetir el test empezando por el principio del paso 8 con una muestra de 2g o menos.
14. Si la valoración del blanco (paso 12), menos la valoración de la muestra es menor a 4 mL, entonces:
 - (a) Repetir el test usando 100 mL en el paso 8. Si la proporción para el test sigue siendo demasiado pequeña, repetir el test empezando por el paso 1 usando el doble de muestra como máximo ó,
 - (b) Si el doble de la muestra es superior a 10g, usar sólo 10g.

Procedimiento para glicerina libre

1. Pesar aproximadamente $10 \pm 0,01$ g de muestra.
2. Fundir la muestra y lavar en un matraz de 1 L con 90 mL de cloroformo medido con una bureta con precisión de $\pm 0,2$ mL.
3. Añadir aproximadamente 500 mL de agua destilada, tapar y agitar vigorosamente durante 30-60 segundos.
4. Añadir agua destilada hasta la marca (1 L), tapar y mezclar invirtiendo el matraz hasta que la fase acuosa y el cloroformo se separen.
5. Coger con una pipeta 50 mL de ácido periódico en una serie de dos vasos de 400 mL y añadir 50 mL de agua destilada en cada uno para preparar dos blancos.
6. Coger 100 mL de la fase acuosa del paso 4 por encima de un vaso de 400 mL que contiene 50 mL de ácido periódico y agitar suavemente. Cubrir con un vidrio de reloj y dejar reposar durante 30 minutos.

NOTA: Si la disolución acuosa contiene materia en suspensión, filtrar antes de pipetear la muestra para el test.

7. Añadir 20 mL de disolución de *KI*, mezclar suavemente y dejar reposar 1 minuto (nunca más de 5 minutos) antes de valorar. Proteger la disolución de la luz.
8. Diluir la muestra hasta unos 200 mL con agua destilada y valorar con la disolución estándar de tiosulfato. Continuar la valoración hasta que el color marrón del yodo casi desaparezca. Añadir 2 mL de indicador de almidón y continuar la valoración hasta que el color azul desaparezca.
9. Anotar el volumen de la bureta con una precisión de $\pm 0,01$ mL.
10. Los blancos se tratarán igual que las muestras. Repetir los pasos 7 y 8 para los blancos.
11. Si la valoración de la muestra (paso 8) es menor al 0,8 de la valoración del blanco (paso 10), repetir el test con una cantidad de muestra menor.

Cálculos

1. Glicerina total:

$$\text{Glicerina total, \%} = \frac{(B - S) \cdot N \cdot 2,302}{W} \quad (64)$$

Donde:

- S: mL empleados en la valoración de la muestra.
- B: mL empleados en la valoración del blanco.
- N: Normalidad de la disolución de tiosulfato de sodio.
- $W = \frac{\text{masa muestra}^3 \cdot \text{mL muestra}^4}{900}$

Notas

³Ver paso 1

⁴Ver paso 8

2. Glicerina libre:

Se calcula empleando la ecuación (64) con los valores obtenidos en para la glicerina libre.

3. Glicerina combinada:

$$\text{Glicerina combinada, \%} = \text{Glicerina total, \%} - \text{Glicerina libre, \%} \quad (65)$$

Medida de la viscosidad

Viscosímetro Brookfiel

Para realizar medidas con éste equipo se dispone en un vaso el fluido del que se quiere determinar la viscosidad. A continuación se selecciona un *spindle* (es la varilla que rota y opone una fuerza al estar sumergida en el fluido) en función de la viscosidad esperada para el fluido. A mayor viscosidad de la muestra menor serán las aspás de la varilla, mientras que para fluidos poco viscosos, las aspás del *spindle* serán más grandes para que la fuerza que ejerza sea mayor y el sistema pueda tomar una buena medida.

Por otro lado se debe seleccionar una velocidad de giro del *spindle* que permita una lectura estable de la viscosidad.

Finalmente, para determinar la viscosidad, se sumerge la varilla dentro del vaso con la muestra. El equipo mostrará en una pantalla la viscosidad dinámica en cP y la temperatura a la que se está realizando el ensayo.

Para el control de la temperatura se sumerge el vaso en un baño termostatzado para calentar la muestra a analizar hasta la temperatura deseada (40°C en éste caso).



Figura 37: Viscosímetro Brookfield.

Estandarización de las disoluciones para titulaciones ácido-base.

Para conocer exactamente la concentración de las disoluciones ácidas y básicas preparadas, hay que estandarizarlas empleado para ello disoluciones patrones, las cuales, no se ven alteradas por variaciones de humedad o temperatura ni por la presencia de CO_2 atmosférico. Realizado una valoración, podremos obtener el factor de pureza de las disoluciones ácidas o básicas.

El cálculo del factor de pureza se obtendrá a partir del número de equivalentes.

- Para factorizar ácidos:

$$V_a \cdot M_a \cdot f_a \cdot n^{\circ}H^+ = V_b \cdot M_b \cdot n^{\circ}OH^- \quad (66)$$

$$f_a = \frac{V_b \cdot M_b \cdot n^{\circ}OH^-}{V_a \cdot M_a \cdot n^{\circ}H^+} \quad (67)$$

Donde:

- V_a : Volumen de ácido empleado.
- M_a : Molaridad del ácido teórica.
- f_a : Factor de corrección del ácido (0-1).
- $n^{\circ}H^+$: Número de H^+ que aporta el ácido al medio.
- V_b : Volumen de base empleada.
- M_b : Molaridad de la base teórica.
- $n^{\circ}OH^-$: Número de OH^- que aporta la base al medio.

- Para factorizar bases:

$$V_a \cdot M_a \cdot n^{\circ}H^+ = V_b \cdot M_b \cdot f_b \cdot n^{\circ}OH^- \quad (68)$$

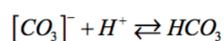
$$f_b = \frac{V_a \cdot M_a \cdot n^{\circ}H^+}{V_b \cdot M_b \cdot n^{\circ}OH^-} \quad (69)$$

Donde:

- f_b : Factor de corrección de la base (0-1).

Estandarización de disoluciones ácidas

Para factorizar disoluciones ácidas, prepararemos una disolución patrón de Na_2CO_3 . El cual actúa de la siguiente manera:



Preparamos 1L de disolución 0,1 M.

- Moles de Na_2CO_3 necesarios:

$$M = \frac{n}{V(L)} \Rightarrow n = 0,1 \cdot 1 = 0,1 \text{ moles}$$

- Masa de Na_2CO_3 :

$$n = \frac{m}{Mr} \Rightarrow m = 0,1 \cdot 105,99 = 10,599 \text{ g}$$

Estandarización de disoluciones básicas

Para ello hemos de preparar una disolución patrón de ftalato ácido de potasio ($KHC_8H_4O_4$). En la Figura 38 se muestra cómo actúa el ftalato en presencia de una base como el $NaOH$.

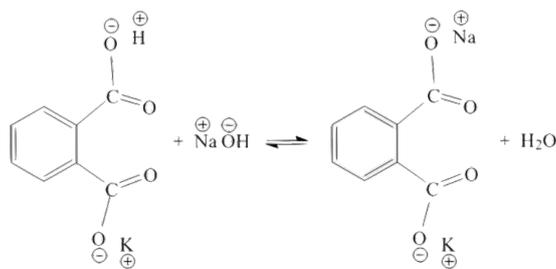


Figura 38: Reacción de neutralización del ftalato

Se empleará para factorizar las disoluciones de KOH . Para ello prepararemos una disolución 0,1 M con un volumen total de 1 L.

Sabiendo que la masa molar del ftalato de potasio es de 204,221 g/mol:

- Moles de ftalato necesarios:

$$M = \frac{n}{V(L)} \Rightarrow n = 0,1 \cdot 1 = 0,1 \text{ moles}$$

- Masa de ftalato:

$$n = \frac{m}{Mr} \Rightarrow m = 0,1 \cdot 204,221 = 20,4221 \text{ g}$$

Referencias

- [1] El biodiésel en la historia., <http://www.editorialterracota.com.mx/pdf/Biodiesel.pdf>. [Web; accedido el 25-6-2016].
- [2] Ministerio de industria energía y turismo. Gobierno de España. La energía en España 2014, http://www.minetur.gob.es/energia/balances/Balances/LibrosEnergia/La_Energ%C3%ADa_2014.pdf. [Web; accedido el 30-5-2016].
- [3] Ebro Puleva. Biodiesel & Bioetanol., http://www.ebrofoods.es/fileadmin/user_upload/download/Biocarburantes_en_EVA.pdf. [Web; accedido el 30-5-2016].
- [4] P García Triñanes M^a.J Núñez García. Biocombustibles: Bioetanol y Biodiesel., http://www.enciga.org/files/boletins/61/biocombustibles_bioetanol_y_biodiesel.pdf. [Web; accedido el 30-5-2016].
- [5] Instituto Nacional de Estadística. Porcentaje de vehículos para uso personal por tipo de municipio y tipo de combustible utilizado., <http://www.ine.es/jaxi/tabla.do?type=pcaxis&path=/t25/p500/2008/p08/10/&file=08014.px>. [Web; accedido el 30-5-2016].
- [6] Composición de aceites vegetales., <http://www.aceitedelasvaldesas.com/preguntas-frecuentes/detalle/saponificable>. [Web; accedido el 3-7-2016].
- [7] A. Demirbas. *A Realistic Fuel Alternative for Diesel Engines*. Springer, 2008.
- [8] M. Medina Villadiego, Y. Ospino Roa, and L. Tejada Benítez. ESTERIFICACIÓN Y TRANSESTERIFICACIÓN DE ACEITES RESIDUALES PARA OBTENER BIODIESEL. *Luna Azul*, pages 25 – 34, 06 2015.
- [9] A. Demirbas. *Biodiesel: A Realistic Fuel Alternative for Diesel Engines*. Springer London, 2007.
- [10] U. Schuchardt, R. Sercheli, and R. Matheus. Transesterification of vegetable oils: a review. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 9:199 – 210, 05 1998.
- [11] J.A Posada-Duque and C.A Cardona-Alzate. Análisis de la refinación de glicerina obtenida como coproducto en la producción de biodiésel. *Ingeniería y Universidad*, 14:9 – 27, 01 2010.
- [12] Simuladores de procesos., http://www.ecured.cu/Simuladores_de_Procesos. [Web; accedido el 25-6-2016].
- [13] Bryan Research & Engineering, Inc. [Web; accedido el 25-6-2016].
- [14] Biodisol. Energías alternativas, energías renovables, energías limpias, bioenergías., <http://goo.gl/jS7DF9>. [Web; accedido el 10-6-2016].
- [15] I. Poljanšek and B. Likozar. Influence of mass transfer and kinetics on biodiesel production process. *Mass Transfer in Multiphase Systems and its Applications M El-Amin. Ljubljana, InTech*, 2011.
- [16] H. Nouredini and D. Zhu. Kinetics of transesterification of soybean oil. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 74(11):1457–1463, 1997.

- [17] Y Zhang, M.A Dubé, D.D McLean, and M Kates. Biodiesel production from waste cooking oil: 1. process design and technological assessment. *Bioresource Technology*, 89(1):1 – 16, 2003.
- [18] A H. West, D Posarac, and N Ellis. Assessment of four biodiesel production processes using hsys.plant. *Bioresource Technology*, 99(14):6587 – 6601, 2008.
- [19] Selección de modelos termodinámicos., http://www.academia.edu/6856860/Selecci-A{^3}n_de_Modelos_Termodin~A!micos. [Web; accedido el 4-7-2016].
- [20] Matches'. Equipment Cost Estimator., <http://www.matche.com/equipcost/Default.html>. [Web; accedido el 14-6-2016].
- [21] The Chemical Batch Reactor., <http://goo.gl/cnTTB9>. [Web; accedido el 16-6-2016].
- [22] Equipment Costs for Plant Design and Economics for Chemical Engineers., <http://www.mhhe.com/engcs/chemical/peters/data/ce.html>. [Web; accedido el 14-6-2016].
- [23] LTI Models., <http://radio.feld.cvut.cz/matlab/toolbox/control/manipmod/ltisys29.html>. [Web; accedido el 16-6-2016].
- [24] Wenzhou Onway Machinery Co.,Ltd., <http://www.onwaymachine.com/product/sh-stainless-steel-storage-tank-ID12.html>. [Web; accedido el 15-6-2016].
- [25] Salvador Escoda SA., <http://www.salvadorescoda.com/tarifas/>. [Web; accedido el 15-6-2016].
- [26] Conversor de divisas XE., <http://www.xe.com/es/currencycharts/?from=USD&to=EUR&view=5Y>. [Web; accedido el 15-6-2016].
- [27] Tarifas Iberdrola., https://www.iberdrola.es/02sica/gc/prod/es_ES/hogares/docs/Triptico_tarifas2015.pdf. [Web; accedido el 16-6-2016].
- [28] Tarifas precios agua 2014., https://www.canalgestion.es/es/galeria_ficheros/comunicacion/publicaciones/Tarifas_2014.pdf. [Web; accedido el 4-7-2016].
- [29] Cost estimating for chemical engineering plant design., <http://people.clarkson.edu/~wwilcox/Design/refcosts.htm>. [Web; accedido el 27-6-2016].
- [30] M. Canakci. Production of biodiesel from feedstocks with high free fatty acids and its effect on diesel engine performance and emissions. *Retrospective Theses and Dissertations*, Paper 1100, 2001.
- [31] FOOD SAFETY, STANDARDS AUTHORITY OF INDIA MINISTRY OF HEALTH, and FAMILY WELFARE GOVERNMENT OF INDIA NEW DELHI. MANUAL OF METHODS OF ANALYSIS OF FOODS, http://www.fssai.gov.in/Portals/0/Pdf/Draft_Manuals/OILS_AND_FAT.pdf. [Web; accedido el 31-1-2016].
- [32] J Van Gerpen, B Shanks, R Pruszek, D Clements, and G Knothe. Biodiesel analytical methods. *National Renewable Energy Laboratory, Colorado*, pages 37–47, 2004.