

## **METIL ESTER DE HIGUERILLA**

### **1.1 PRODUCCIÓN MUNDIAL Y PRODUCCIÓN COLOMBIANA**

A nivel mundial las plantas de biodiesel a partir de aceites vegetales han sido diseñadas para producir alrededor de 5.7 millones de litros por año, la mayoría de estas fábricas se encuentran ubicadas en Europa donde las fuentes de energía renovable se hacen cada vez más necesarias. Dentro de esta producción las materias primas se basan en aceites de soya, sorgo o girasol, no se cuenta con el aceite de higuierilla ya que esta planta es de cultivo solo en zonas tropicales; en donde aún no se cuenta con la conciencia ni la tecnificación del uso de energías renovables.

A nivel local la higuierilla es vista como maleza ya que esta no proporciona un aceite comestible debido al OH que contiene su estructura por lo que su cultivo no es muy llamativo aunque bien tecnificado sería relativamente sencillo y económico. Sin embargo Colombia importa aceite de ricino en una tasa de 338 ton/año ( dato proporcionado por el I.C.A).

## 1.2 UTILIZACIÓN O APLICABILIDAD DEL PRODUCTO

El metil éster de higuera es un biocombustible (un proyecto de energía renovable). Los biodiesel se pueden elaborar a partir de aceite vegetal o aceite de cocina usado y se ha encontrado que es mejor que el diesel fósil (petrolífero). Junto a la producción del metil éster se obtiene glicerina, la cual puede ser compostada tras haber sido ventilada durante 3 semanas para permitir que se evapore el metanol residual. Esta glicerina es un excelente desengrasador, jabón industrial; si se purifica es un producto valioso para medicinas, tinturas, lociones capilares o de manos.

Los bioaceites y sus derivados encuentran su principal aplicación en motores Diesel, sustituyendo el gasóleo de automoción o mezclado con el mismo en cualquier proporción.

Otra aplicación de los ésteres de alcoholes monohídricos es la posibilidad de ser utilizados como agentes plastificantes para ciertos polímeros de aplicación a bajas temperaturas, según lo cual se indicaría que este tipo de ésteres reemplazan parcialmente al D.O.P (dioctil-ftalato) con lo cual se reducirían los costos del polímero plastificado. Esta propiedad se atribuye a la estructura similar a la de los derivados de Tall Oil.

## Ventajas y desventajas del Biodiesel y otros combustibles

	<b>Ventajas</b>	<b>Desventajas</b>
Naftaleno	Posibilidad de usar catalizadores para anular casi totalmente la contaminación.	Monóxido de carbono. Combustible no renovable. Bajo rendimiento
Diesel	No contamina con monóxido de carbono. Económico. Bajo consumo	Contaminantes pesados: Ácido sulfúrico, cadmio, aluminio, etc.
Gas Natural	Solo emite dióxido de carbono y agua, y muy bajo nivel de contaminantes como el CO y el N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . Económico	Al ser un derivado del petróleo, sus reservas están acotadas, se calculan existencia solo hasta 2050. Bajo rendimiento
Gas Licuado de petróleo	Silencioso. Funciona también en nafteros con una mínima reforma. Menor contaminación.	Derivado de petróleo, sus reservas están acotadas. Pocas estaciones de servicio que lo expendan
Etanol (Bioalcohol)	Es renovable de origen agrícola. Puede obtenerse a partir de muchas clases de vegetales. Poco contaminante, emite menos compuestos orgánicos volátiles e hidrocarburos que la nafta.	El motor nafta necesita grandes cambios para ser adaptado. No sirve con temperaturas menores de 10°C. Bajo rendimiento. Costoso.
Bioaceite (vegetales)	Proceden del cultivo por lo que son renovables. Muy poco contaminante.	Materia prima cara. Los motores convencionales de combustión necesitan grandes cambios para que funcionen con este tipo de aceite.

	<b>Ventajas</b>	<b>Desventajas</b>
Biodiesel (aceite modificado ester metílico)	En su producción se obtiene harina de alto contenido en proteína para la ganadería, procedente de los restos de las cáscaras de semillas. Reduce el humo negro y las emisiones en motores diesel. No emite óxidos de azufre responsable de la lluvia ácida.	El costo es tres veces superior al gasoil. Se debe cambiar el aceite con más frecuencia porque se diluye en el carter. Necesita aditivos para arrancar a bajas temperaturas.
Hidrógeno	No contamina, solo emite vapor de agua, puede ser usado tanto en motores de combustión como en los eléctricos. Alto rendimiento.	Tiene problemas técnicos de almacenamiento, se debe controlar su temperatura para evitar riesgos de explosión y los depósitos deben ser más grandes.

### 1.3 METODOS DE SÍNTESIS Y CUAL ES EL MAS COMUN

La producción del metil ester de ácidos grasos se lleva a cabo mediante una reacción de transesterificación entre un alcohol y un triglicérido de un ácido graso, la reacción se puede llevar a cabo mediante tres métodos básicos, los cuales se diferencian en el tipo de catalizador utilizado: catálisis ácido, básica o enzimática.

La reacción con catálisis básica es la mas utilizada a nivel comercial, gracias a la facilidad de adquisición del catalizador y además provee una velocidad de reacción mayor a la que cuando se utiliza la catálisis ácida.

La catálisis enzimática para este tipo de reacciones es un tema muy reciente y apenas se están realizando los primeros estudios sobre esta.

#### **1.4 ORIGEN Y ACCESIBILIDAD A LA MATERIA PRIMA**

La higuera es una planta arbustiva de tallo erguido y hojas palmatirpadas. Sus semillas contienen grandes cantidades de aceite fijo (45% a 55% en peso) de donde se extrae el aceite de ricino o de castor. Presenta sustancias tóxicas como el alcaloide ricinina, el ácido ricinoléico y la ricina.

La planta crece silvestre en la mayor parte de las regiones tropicales. Sus semillas son venenosas por lo cual no son consumidas directamente sino que son prensadas y sometidas a extracción por solventes. Se descortezan en máquinas sencillas y mediante 2 o 3 presiones o por extracción se obtiene el aceite.

La cultivo de higuera se da en las condiciones climáticas más variables, desde el nivel del mar, hasta 2500 m de altura. En climas fríos adquiere un gran desarrollo, pero su producción no corresponde a su excesivo crecimiento. La altura de la planta es un factor de gran importancia ya que de esta depende la producción por hectárea; clasificándose de esta manera:

- Variedades enanas, crecen hasta una altura de 1.6m. Su periodo de siembra a cosecha es de 120 a 130 días.

- Variedades medianas, crece desde 2 hasta 2.5m. Su periodo de siembra a cosecha va de 150 a 240 días.
- Variedades altas, su altura se encuentra entre 2.5 y 10m. La altura y espacio ocupado por la planta disminuye la productividad por hectárea y dificulta el manejo del cultivo y su recolección.

El desarrollo normal de la planta para un cultivo comercial rentable se consigue con temperaturas entre 20 y 32 °C y con precipitación de 700 a 1200mm anuales para climas secos y de baja humedad relativa.

Dado que la higuera crece la mayoría de las veces espontáneamente en diferentes tipos de suelos y en diversos climas, no es fácil dar con exactitud la superficie sembrada; sin embargo se estima que la producción por hectárea asciende a una tonelada y media.

La siembra debe hacerse cuando el terreno está húmedo de tal manera que las lluvias coincidan con el periodo de crecimiento. Cuando empiezan a secar los primeros racimos (mas o menos un mes antes de la cosecha) debe predominar tiempo de verano. El suelo para el cultivo debe contener elementos nutritivos como nitrógeno, fósforo y potasa en suficiente cantidad.

## 1.5 TIPO DE REACTORES QUE SE UTILIZAN

Actualmente los reactores usados para la producción de biodiesel son de tipo batch y son llamados reactores BIO.

Son fabricados por SAVOIA y han sido diseñados con la finalidad específica de transesterificar aceites vegetales en forma sencilla, y a bajo costo, tanto operativo como de inversión. Para ello se utiliza el proceso base/base, mejorado mediante el uso de presión, alta temperatura, y un mezclador/agitador de alta velocidad.

Los reactores BIO son presurizados, con calefacción eléctrica, y utilizan tecnología de agitado/mezclado de alta velocidad. Están dotados de aislamiento de poliuretano expandido, y regulación automática de presión y temperatura de proceso.

La construcción es en acero SAE1010, con revestimiento epoxy. Los elementos utilizados son de fácil obtención en todo el mundo; la filosofía de diseño fue la de adoptar criterios universales en cuanto a materiales y componentes. La construcción cumple con las normas DIN y ASTM para seguridad industrial, y ambiental.

Actualmente los equipos ofrecidos por SAVOIA son el BIO200 y el BIO400, sus especificaciones se muestran a continuación:

	<b><u>BIO200</u></b>	<b><u>BIO400</u></b>
Ancho	730 mm	880 mm
Profundidad	860 mm	1010 mm
Altura	1845 mm	2075 mm
Peso	125 kg	200 kg
Motor	1 hp	2 hp
Termo resistencias	6 kw	12 kw
Capacidad total	283 l	600 l
Capacidad de proceso	240 l	480 l
Capacidad de Biodiesel	200 l	400 l
Capacidad de Glicerol	40 l	80 l
Potencia requerida	10 hp	15 hp
Precio comercial	U\$S 2250	U\$S 3760

Además se ha desarrollado un nuevo proyecto como el BIO4-C que es un reactor de proceso continuo para 200 l/h, con un costo de U\$S 28,850.

## **1.6 CATALIZADOR**

Los métodos básicos para efectuar una reacción de transesterificación, se diferencian solamente en el tipo de catalizador utilizado:

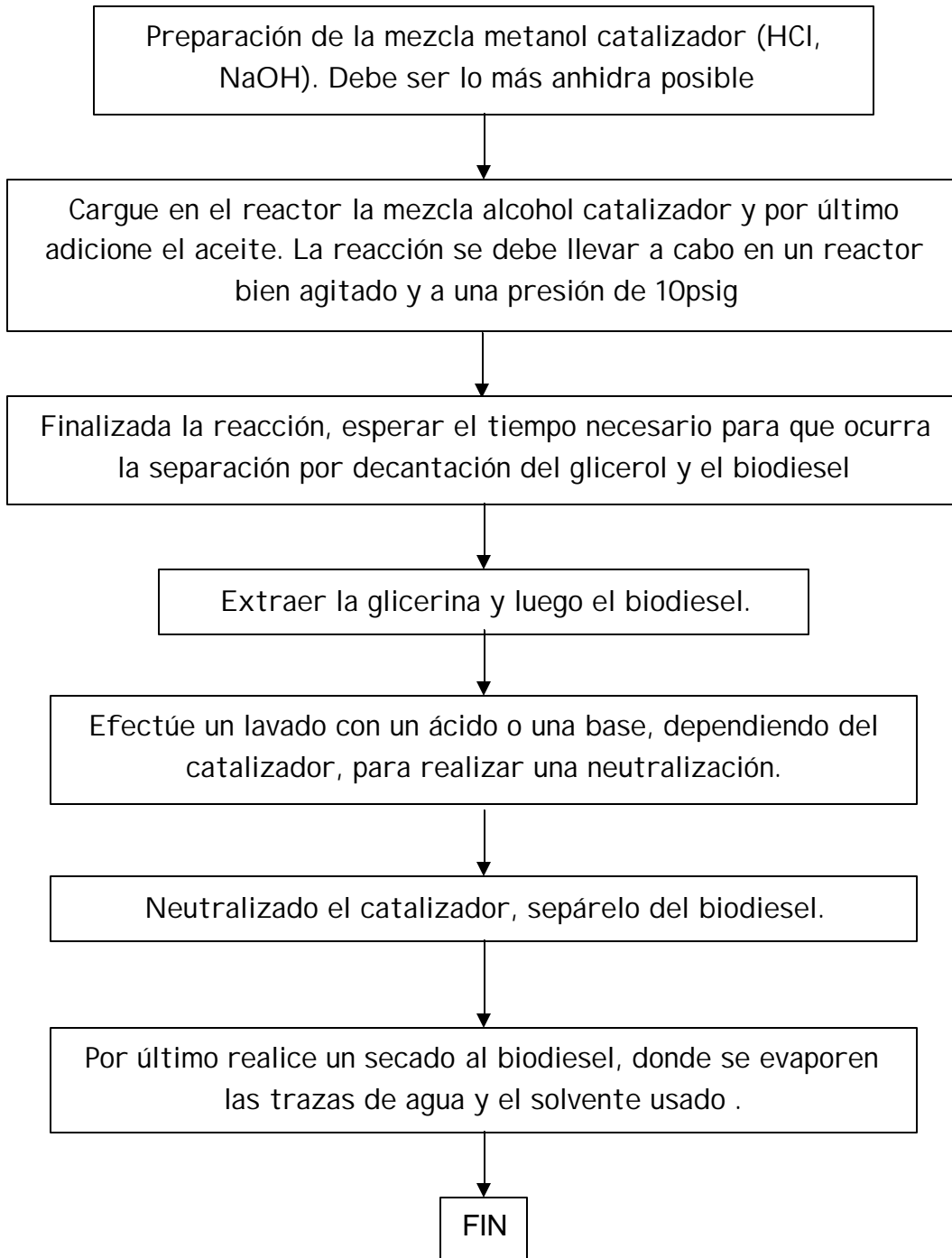
Álcalis: NaOH, KOH, carbonatos y alcoóxidos de Na y K.

Ácidos: H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HCl, sulfónico.

Enzimas: Lipasas.

Entre la catálisis ácida y la básica, la última es más eficiente en cuanto se refiere a las velocidades de reacción, siendo sin embargo, el rendimiento bastante similar en ambos casos. La reacción, también se debe llevar a cabo en medio anhidro, ya que la presencia de agua conllevaría a la hidrólisis del triglicérido es decir, a la formación de ácidos grasos libres y no a la transesterificación de este; siendo la constante de velocidad de la reacción con el agua significativamente mayor que con el alcohol.

## 1.7 DIAGRAMA DE FLUJO



## 1.8 EXIGENCIAS EN CUANTO A LA CALIDAD DEL PRODUCTO

Para los parámetros de calidad del producto en su uso principal, es decir, como combustible se deben cumplir distintas pruebas especificadas por la ASTM para asegurar el correcto funcionamiento del motor (diesel)

Entre estos parámetros se encuentran:

**Flash Point:** Es de vital importancia por los requerimientos legales en lo que respecta a la seguridad en manejo y almacenamiento del producto.

**Viscosidad:** Necesaria por cuestiones de diseño y tamaño de los motores de las bombas utilizadas en el proceso de combustión. Es común disminuir la viscosidad del producto mediante la disolución con otros combustibles como el gasoil que también evita la solidificación del biodiesel a bajas temperaturas.

**Cenizas sulfatadas:** Los sólidos abrasivos y el catalizador remanente provocan un desgaste prematuro del inyector, la bomba inyectora, pistones y aros.

**Sulfuros:** Control de emisiones.

**Cobre:** Evitar altos niveles de corrosión del equipo.

Número de cetano: Es una medida de las calidades de ignición del combustible y la presencia de humos negros. Depende de las especificaciones del motor y de las condiciones a la que se opera.

Punto de enturbiamiento (cloud point): Define la temperatura a la cual comienza a formarse pequeños cristales dentro del combustible. Determina el comportamiento del combustible a bajas temperaturas.

Residuo carbónico: Define la tendencia del combustible a formar depósitos.

Número ácido: Determina el nivel de ácidos grasos libres en el combustible.

Glicerina libre: Determina la cantidad de glicerina libre dentro del combustible.

Glicerina total: Determina tanto glicerina libre como no libre. Un bajo nivel de glicerina total indica que ha habido alta conversión del aceite a ester monoalquílico. Un alto contenido de mono, di , triglicérido y glicerina puede bloquear los inyectores y afectar el rendimiento en climas fríos.

Número de Octano: Utilizado en los combustibles para clasificarlos según su temperatura de inflamación. Cuanto mayor sea el número de octano más alto es el punto de inflamación y más se puede subir la relación de compresión.

El biodiesel es el primer y único combustible alternativo que posee una evaluación completa de emisiones y efectos potenciales sobre la salud humana aprobada por

la EPA (Environmental Protection Agency) según lo dispuesto en el artículo 211(b) del Clear Air Act.

Aunque las características físicas de los ésteres metílicos de aceites vegetales son semejantes a las del diesel, el biodiesel no se adapta completamente a las normas europeas para el gasoil de automoción y por ello deben definirse una serie de especificaciones si se quiere introducir en el mercado como combustible en motores. Las especificaciones de la Unión Europea con respecto a los esteres de plantas oleoginosas son la siguientes:

CARACTERISTICAS	UNIDAD	LIMITES
<b>A. Características como carburante</b>		
Densidad a 15°C	Gr/cm <sup>3</sup>	0.86-0.90
Viscosidad cinemática a 40°C	mm <sup>2</sup> /s	3.5-5.0
Índice de refracción a 20°C	-	1.442
Punto de inflamación	°C	100 min
POFF: Verano	°C	0 max
Invierno	°C	-15 max
Azufre	% peso	0.01 max
Destilación: -5% vol. Evap.	°C	reportar
-90% vol. Evap.	°C	reportar
Residuo Carbonoso Conradson (sobre 10% final de destilación)	%peso	0.30 max
Número de cetano	-	49 min
Cenizas	%peso	0.01 max
Agua	mg/Kg	500 max
Partículas	gr/m <sup>3</sup>	20 max
Corrosión al cobre (3h/50°C)	-	1max
Estabilidad a la oxidación	gr/m <sup>3</sup>	25 max

CARACTERISTICAS	UNIDAD	LIMITES
<b>B. Características como ésteres metílicos</b>		
Acidez	mgKOH/gr	0.8 max
Metanol	%peso	0.3 max
Monoglicéridos	%peso	0.8 max
Diglicéridos	%peso	-
Triglicéridos	%peso	-
Glicerina combinada	%peso	0.2 max
Glicerina libre	%peso	0.03 max
Glicerina total	%peso	0.25 max
Índice de yodo	%peso	15 max
Fósforo	mg/Kg	10 max

## 1.9 SEGURIDAD INDUSTRIAL

La manipulación debe realizarse con guantes adecuados, delantal Y protección para ojos.

No debe inhalarse ningún vapor.

La exposición al metanol puede conducir a la ceguera o a la muerte.

El  $CH_3O^-Na^+$  puede producir quemaduras severas, si se produjeran salpicaduras en la piel esta ardería sin que se notara, por ello debe lavarse inmediatamente. El  $CH_3O^-Na^+$  también es muy corrosivo para las pinturas, se debe manejar en

envases de acero inoxidable ya que es un producto químico extremadamente cáustico.

El biodiesel es un compuesto de elevado punto de fusión dilatación. No produce vapores explosivos. Tiene baja toxicidad en mamíferos en caso de ingestión. Es biodegradable.

Se recomienda limpiar las superficies manchadas inmediatamente cuando se usa biodiesel ya que es un solvente por excelencia y durante largo tiempo puede atacar ciertos tipos de pintura.

El biodiesel y objetos impregnados con éste se deben almacenar en tanques seguros y lugares frescos para evitar combustión espontánea.

El biodiesel está echo a partir de grasas animales y aceites vegetales, que se pueden oxidar y degradar con el tiempo produciendo calor, lo que podría provocar incendios.

Se recomienda utilizar el combustible durante el año de fabricación para asegurar que sus propiedades no se vean afectadas.

Compuesto	Temperatura de ignición	LD50	Toxicidad
Triglicérido del ácido ricinoleico	260 °C	--	Media
Metanol	455 °C	5628 mg/kg	Alta
Ac. Clorhídrico	--	3124 ppm/1 hora	Alta
Ricinoleato de metilo	150 °C	--	Baja
Glicerina	520 °C	12600 mg/kg	Baja
Benceno	555 °C	4894 mg/kg	Alta

### 1.9.1 Datos Toxicológicos

Ácido clorhídrico:

El contacto con la piel conduce a quemaduras graves. En el ojo se presenta rápidamente destrucciones de la cornea. Tras ingestión quedan dañadas las mucosas de la boca, tubo digestivo y estómago. Frecuentemente se presentan perforaciones del tubo digestivo. Puede presentar fallo el sistema circulatorio al cabo de 1 a 2 horas. La inspiración de vapores produce efectos irritantes en las vías respiratorias.

Benceno:

La ingestión provoca náuseas y vómitos (peligro de aspiración). Tras resorción de la sustancia se presentan dolores de cabeza, sensación de vértigo, alteraciones del ritmo cardíaco, disminución de la presión arterial, disnea, estados de excitación, espasmos y narcosis. Fallo cardiovasculares y parálisis respiratoria

pueden provocar la muerte. En humanos, 130 mg/kg pueden ser letales. En humanos la experiencia ha mostrado que se trata de un producto cancerígeno.

Glicerina anhidra:

Sustancia natural: Incluso a altas dosis no es tóxico en fase aguda.

Metanol:

El contacto con ojos y mucosas conduce a irritaciones. La inspiración de vapores provoca irritaciones en las vías respiratorias. Tras resorción, que a través de la piel tiene lugar tan sólo en pequeña escala, se presentan náuseas, vómitos, dolores de cabeza, vértigo, embriaguez y alteraciones de la visión hasta la ceguera, que son debidas a una lesión del nervio óptico que puede ser irreversible. Otros efectos sistémicos que se presentan son acidosis, disminución de la presión arterial, excitación, calambres, narcosis y coma. Los síntomas aparecen por lo general tan sólo al cabo de un tiempo de latencia de algunas horas. En humanos, la ingestión oral de 340 mg/kg fue mortal.

## 1.10 PROPIEDADES DE LOS COMPONENTES DE LA REACCIÓN

### 1.10.1 Determinación Teórica De Las Propiedades Termodinámicas Del Triglicérido Del Ácido Ricinoleico Y Del Ricinoleato De Metilo

El método de grupos de contribución de Joback proporciona correlaciones para determinar  $H_f^\circ$ ,  $G_f^\circ$  y  $C_p^\circ$  para sustancias gaseosas, y por tanto es necesario acompañar el método con el uso de relaciones termodinámicas mediante las cuales sea posible determinar a partir de propiedades termodinámicas en estado gaseoso las correspondientes al estado líquido ya que la sustancias que interviene en la reacción se encuentran en fase líquida.

Joback proporciona las siguientes correlaciones:

$$\Delta H_f^\circ(298K) = 68.29 + \sum_j n_j \Delta H \quad \langle KJ/mol \rangle$$

$$\Delta G_f^\circ(298K) = 53.88 + \sum_j n_j \Delta G \quad \langle KJ/mol \rangle$$

$$C_p^\circ = \left( \sum_j n_j \Delta a - 37.93 \right) + \left( \sum_j n_j \Delta b + 0.21 \right) T + \left( \sum_j n_j \Delta c - 3.91 \times 10^{-4} \right) T^2 \\ + \left( \sum_j n_j \Delta d + 2.06 \times 10^{-7} \right) T^3 \quad \langle J/mol \cdot K \rangle$$

Donde  $n_j$  es el número de grupos de tipo  $j$  ( $CH_3$ ,  $-CH_2-$ , etc.).

Para las cuales proporciona el valor de contribución según el tipo de grupos químicos presentes en la molécula, en la siguiente tabla resumida de la Tabla 6-1 página 154 de The Properties Of Gases And liquids. Robert C. Reid.

Para el cálculo de la capacidad calorífica de líquido se usará el método de contribución de grupos de Chueh-Swanson, expuesto en la página 138 de The Properties Of Gases And liquids. Robert C. Reid, donde solo se suman las capacidades caloríficas de los grupos que componen la molécula.

<b>GRUPOS</b>	<b>DH</b>	<b>DG</b>	<b>Da</b>	<b>Db</b>	<b>Dc</b>	<b>Dd</b>
-CH <sub>3</sub>	-76.45	-43.96	1.95e+1	-8.08e-3	1.53e-4	-9.67e-8
-CH <sub>2</sub> -	-20.64	8.42	-9.09e-1	9.50e-2	-5.44e-5	1.19e-8
=CH-	37.97	48.53	-8.00e+0	1.50e-1	-9.63e-5	3.56e-8
>CH-	29.89	58.36	-2.30e+1	2.04e-1	-2.65e-5	1.20e-7
-OH	-208.04	-189.20	2.57e+1	-6.91e-2	1.77e-4	-9.88e-8
-COO-	-337.92	-301.95	2.45e+1	4.02e-2	4.02e-5	-4.52e-8

Para el triglicérido del ácido ricinoléico se presenta en la siguiente tabla las constantes de contribución según el número de grupos contribuyentes de un tipo determinado.

GRUPOS	$n_j$	$n_j DH$	$n_j DG$	$n_j Da$	$n_j Db$	$n_j Dc$	$n_j Dd$	$n_j Cpl$
-CH <sub>3</sub>	3	-229.35	-131.80	58.500	-2.424e-2	4.590e-4	-2.901e-7	110.4
-CH <sub>2</sub> -	41	-846.24	345.22	-37.269	3.895	-2.2304e-3	4.879e-7	1246.4
=CH-	6	227.82	291.18	-48.000	0.630	-5.778e-4	2.136e-7	127.8
>CH-	4	119.56	233.44	-92.000	0.816	-1.060e-3	4.800e-7	84
-OH	3	-624.12	-567.60	77.100	-0.2073	5.310e-4	2.964e-7	134.4
-COO-	3	-1013.76	-905.85	73.500	0.1206	1.206e-4	-1.356e-7	182.1
$\Sigma$		-2366.09	-735.41	31.831	5.23006	-2.757e-3	1.052e-6	1885.1

Aplicando las correlaciones mencionadas se obtiene que las propiedades termodinámicas estándar de formación como gas para el triglicérido del ácido ricinoléico son:

$$\Delta H_f^\circ (298 \text{ K}) = -2297 \text{ KJ/mol}$$

$$\Delta G_f^\circ (298 \text{ K}) = -681.53 \text{ KJ/mol}$$

$$Cp^\circ = -6.099 + 5.44006 T - 3.1486 \times 10^{-3} T^2 + 1.2582 \times 10^{-6} T^3$$

$$Cp^l = 1.8851 \text{ KJ/mol} \cdot \text{K}$$

Para el ricinoleato de metilo se tiene la siguiente tabla:

GRUPOS	$n_j$	$n_j$ DH	$n_j$ DG	$n_j$ Da	$n_j$ Db	$n_j$ Dc	$n_j$ Dd	$n_j$ Cpl
-CH <sub>3</sub>	2	-152.90	-87.92	39	-1.616e-2	3.06e-4	-1.934e-7	73.6
-CH <sub>2</sub> -	13	-268.32	109.46	-11.817	1.235	-7.07e-4	1.547e-7	395.2
=CH-	2	75.94	97.06	-16	0.210	-1.926e-4	7.12e-8	42.6
>CH-	1	29.89	58.36	-2.30e+1	2.04e-1	-2.65e-5	1.20e-7	21
-OH	1	-208.04	-189.20	2.57e+1	-6.91e-2	1.77e-4	-9.88e-8	44.8
-COO-	1	-337.92	-301.95	2.45e+1	4.02e-2	4.02e-5	-4.52e-8	60.7
$\Sigma$		-861.35	-314.19	38.383	1.60394	-6.414e-4	8.50e-9	637.9

Al aplicar las correlaciones se obtiene que las propiedades termodinámicas estándar de formación como gas para el ricinoleato de metilo son:

$$\Delta H_f^\circ (298 \text{ K}) = -793.06 \text{ KJ/mol}$$

$$\Delta G_f^\circ (298 \text{ K}) = -260.31 \text{ KJ/mol}$$

$$C_p^\circ = 0.453 + 1.81394 T - 1.0324 \times 10^{-3} T^2 + 2.145 \times 10^{-7} T^3$$

$$C_p^{\text{li}} = 0.637 \text{ KJ/mol} \cdot \text{K}$$

Para el mono y el diglicérido se tiene:

GRUPOS	EG2		EG1	
	$n_j$	$n_j$ Cpl	$n_j$	$n_j$ Cpl
-CH <sub>3</sub>	2	73.6	1	36.8
-CH <sub>2</sub> -	27	820.8	15	456
=CH-	4	85.2	2	42.6
>CH-	3	63	2	42
-OH	3	134.4	3	134.4
-COO-	2	121.4	1	60.7
$\Sigma$		1298.4		772.5

Para el diglicérido:  $C_p^{\text{li}} = 1.298.4 \text{ KJ/mol}\cdot\text{K}$

Para el monoglicérido  $C_p^{\text{li}} = 0.7725 \text{ KJ/mol}\cdot\text{K}$

Para determinar las propiedades termodinámicas para el estado líquido se dispone de las siguientes relaciones termodinámicas:

$$\Delta H_f^{\circ}(\text{liquido}) = \Delta H_f^{\circ}(\text{gas}) - \Delta H_v^{\circ}$$

$$\Delta G_f^{\circ}(\text{liquido}) = \Delta G_f^{\circ}(\text{gas}) - \Delta G_v^{\circ}$$

Como se observa en las anteriores ecuaciones es necesario conocer la entalpía estándar de vaporización ( $\Delta H_v^{\circ}$ ) y la energía libre de Gibbs estándar de vaporización ( $\Delta G_v^{\circ}$ ) para lograr el objetivo.

La entalpía estándar de vaporización ( $\Delta H_v^{\circ}$ ) fue posible determinarla mediante el uso de un programa para la estimación de propiedades termodinámicas disponible en Internet en la dirección web: [www.pirika.com/chem/TCPEE/TCPE.htm](http://www.pirika.com/chem/TCPEE/TCPE.htm).

El programa utiliza métodos de grupos de contribución.

Para el triglicérido del ácido ricinoléico el valor obtenido fue de:

$$\Delta H_v^{\circ} = 633.96468 \text{ KJ/mol}$$

Para el ricinoleato de metilo el valor obtenido fue de:

$$\Delta H_v^{\circ} = 211.28095 \text{ KJ/mol}$$

Ahora es posible determinar la entalpía de formación estándar

Para el triglicérido del ácido ricinoléico:  $\Delta H_f^{\circ}(\text{liquido}) = -2930.96468 \text{ KJ/mol}$

Para el ricinoleato de metilo:  $\Delta H_f^\circ (\text{liquido}) = -1004.34095 \text{ KJ/mol}$

Para el cálculo de la energía libre de Gibbs estándar de formación para el estado líquido no fue posible encontrar métodos o programas para la estimación de Gibbs estándar de vaporización y por tanto se hizo necesario recurrir a la siguiente relación termodinámica :

$$\Delta G_v^\circ = \Delta H_v^\circ - \Delta S_v^\circ T_b$$

Para la cual es necesario determinar  $\Delta S_v^\circ$ . La entropía estándar de vaporización se puede calcular mediante el uso de la correlación presentada en la Tabla 7-5 (The Properties Of Gases And liquids. Robert C. Reid)

de la ecuación modificada de Kistiakowsky por Vetere.

$$\Delta S_{vb} = 58.20 + 13.7 \log M + 6.49 \frac{[T_b - (263M)^{0.581}]^{1.037}}{M}$$

Donde  $T_b - (263M)^{0.581} = 586.15K - 1352.77$  es igual a  $-766.62$ , debido a que éste número es negativo al elevarlo a 1.037 se genera un número imaginario, por lo cual no es posible determinar  $\Delta S_{vb}$ . El resultado obtenido fue quizá debido a que la correlación no es la apropiada para moléculas de peso molecular tan elevado como lo es el de un triglicérido de un ácido graso (932 gr/grmol para el triglicérido del ácido ricinoléico).

Al no ser posible determinar la energía libre de Gibbs estándar de formación para las sustancias se verá más adelante que no se podrá realizar el análisis termodinámico de la reacción para escoger el rango de temperaturas óptimo de operación y será necesario obtener éste de trabajos experimentales encontrados en la bibliografía.

Ya que se debe continuar con el curso del proyecto no se dedicó más tiempo a la búsqueda de otros métodos de estimación de propiedades que se acoplen a la naturaleza de las sustancias implicadas en la reacción como por ejemplo el tamaño de la molécula, el cual es un factor limitante para muchos métodos.

### 1.10.2 Propiedades Termodinámicas

#### ALCOHOL METILICO

##### *Fase Líquida*

Propiedad	valor	Unidades
$\Delta H^{\circ}_{f \text{ liquid}}$	-238.4	kJ/mol
$S^{\circ}_{\text{liquid}}$	127.19	J/mol*K
$\Delta G^{\circ}_{f \text{ liquid}}$	-162.824	kJ/mol

$C_{p,\text{liquid}}$ (J/mol*K)	Temperatura (K)
79.5	298.15

*Cambio de fase*

Propiedad	Valor	Unidades
$T_{\text{boil}}$	$337.8 \pm 0.3$	K
$T_{\text{triple}}$	$175.5 \pm 0.5$	K
$T_c$	$513. \pm 1.$	K
$P_c$	$81. \pm 1.$	bar
$V_c$	0.117	l/mol
$\rho_c$	$8.51 \pm 0.07$	mol/l
$\Delta H^\circ_{\text{vap}}$	37.83	kJ/mol

*Entalpia de vaporización*

$$\Delta H^\circ_{\text{vap}} = A \exp(-\alpha T_r) (1 - T_r)^\beta$$

$$\Delta H^\circ_{\text{vap}} = \text{Entalpia de vaporizacion (kJ/mol)}$$

$$T_r = \text{temperatura reducida (T / T}_c\text{)}$$

<b>Temperatura (K)</b>	298. - 477
A (kJ/mol)	45.3
$\alpha$	-0.31
$\beta$	0.4241
$T_c$ (K)	512.6

*Parámetros de la ecuación de Antoine*

$$\log_{10}(P) = A - (B / (T + C))$$

$$P = \text{presión de vapor (bar)}$$

$$T = \text{temperatura (K)}$$

Temperature (K)	A	B	C
353.4 - 512.63	5.15853	1569.613	-34.846
288.0 - 356.83	5.20409	1581.341	-33.50
353. - 483.	5.31301	1676.569	-21.728

*Fase gas*

Propiedad	Valor	Unidades
$\Delta H^\circ_f \text{ gas}$	-201.	kJ/mol

$C_{p,\text{gas}}$ (J/mol*K)	Temperatura (K)
42.59	273.15

GLICEROL

*Fase Líquida*

Propiedad	valor	Unidades
$\Delta H^\circ_f \text{ liquid}$	-668.883	kJ/mol
$S^\circ \text{ liquid}$	204.6089	J/mol*K
$\Delta G^\circ_f \text{ liquid}$	-477.337	kJ/mol

$C_{p,\text{liquid}}$ (J/mol*K)	Temperatura (K)
150.3061	298.15

Las propiedades termodinámicas anteriores fueron tomadas de la página Web :  
[http\\www.webbook.nist.gov](http://www.webbook.nist.gov)

## TRIGLICERIDO DEL ACIDO RICINOLEICO

Las propiedades para este compuesto excepto la temperatura de ebullición fueron calculadas por el método de Joback, de contribución de grupos presentado en el libro "The Properties of Gases and Liquids" Praunitz.

### Fase Gas

Propiedad	valor	Unidades
$\Delta H^{\circ}_{f\text{ gas}}$	-2297	kJ/mol
$\Delta G^{\circ}_{f\text{ gas}}$	-681.53	kJ/mol

$$C_p^{\circ} = A + B \cdot T + C \cdot T^2 + D \cdot T^3 + E T^4 \text{ (J/mol} \cdot \text{k)}$$

A	-6.099
B	5.44006
C	-3.1486e-3
D	1.2582e-6

Propiedad	valor	Unidades
$T_{\text{boil}}$	313	°C

## RICINOLEATO DE METILO

Las propiedades para este compuesto incluyendo la temperatura de ebullición fueron calculadas por el método de Joback, de contribución de grupos presentado en el libro "The Properties of Gases and Liquids" Praunitz.

## Fase Gas

Propiedad	valor	Unidades
$\Delta H^{\circ}_{f\text{ gas}}$	-793.06	kJ/mol
$\Delta G^{\circ}_{f\text{ gas}}$	-260.31	kJ/mol

$$C_p^{\circ} = A + B \cdot T + C \cdot T^2 + D \cdot T^3 + ET^4 \text{ (J/mol}\cdot\text{k)}$$

A	0.453
B	1.81394
C	-1.0324e-3
D	2.145e-7

Propiedad	valor	Unidades
$T_{\text{boil}}$	788.24	K

### 1.10.3 Propiedades Físico-Químicas

#### ACEITE DE HIGUERILLA

Propiedad	Valor	Propiedad	Valor
Densidad a 15°C (Kg/lt)	0.96	Índice de yodo	81-91
Índice de refracción a 25 °C	1.4788	Índice de saponificación	180
Índice de acidez (mgKOH/grAceite)	0.21	Viscosidad a 38 °C (mm <sup>2</sup> /s)	297
Punto de ebullición (°C)	313	Punto de fusión (°C)	-10
Punto de ignición (°C)	260	Residuo de carbón (%peso)	0.22
Cenizas (% peso)	<0.01	Porcentaje de Sulfuros	0.01

## BIODIESEL

<b>Propiedad</b>	<b>Valor</b>
Densidad (Kg/lt)	0.9165
Índice de refracción	1.45
Índice de yodo	66.98
Índice de acidez (mgKOH/grmuestra)	0.3657
Viscosidad (cp)	18
Punto de ignición (°C)	150

## METANOL

<b>Propiedad</b>	<b>Valor</b>
Punto de fusión (°C)	-93
Punto de ebullición (°C)	65
Presión de vapor a 20 °C (mbar)	128
Densidad a 20 °C (gr/cc)	0.79
Límites de explosión (% vol)	
Inferior	5.5
Superior	31
Viscosidad (mPa.s)	-
Punto de ignición (°C)	455
Punto de inflamación (°C)	11

Reacciones Peligrosas: Con halogenuros de ácido, metales alcalinos, metales alcalino terreos, oxidantes (óxidos de halógeno, óxidos de nitrógeno, ácido nítrico, óxidos no metálicos, mezcla sulfocrómica), hidruros, halógenos, en estado vapor puede explotar con el aire

## ACIDO CLORHÍDRICO

<b>Propiedad</b>	<b>Valor</b>
Punto de fusión (°C)	-40
Punto de ebullición (°C)	85
Presión de vapor a 20 °C (mbar)	20
Densidad a 20 °C (gr/cc)	1.16
Límites de explosión (% vol)	
Inferior	-
Superior	-
Viscosidad (mPa.s)	-
Punto de ignición (°C)	-
Punto de inflamación (°C)	-

Reacciones peligrosas: Con aluminio, aminas, carburos, hidruros, metales, ácido sulfúrico concentrado, aldehídos, sulfuros, éter vinilmetílico,  $\text{KMnO}_4$ .

## GLICERINA

<b>Propiedad</b>	<b>Valor</b>
Punto de fusión (°C)	18
Punto de ebullición (°C)	290
Presión de vapor a 20 °C (mbar)	0.01
Densidad a 20 °C (gr/cc)	1.26
Límites de explosión (% vol)	
Inferior	0.9
Superior	-
Viscosidad (mPa.s)	1069
Punto de ignición (°C)	520
Punto de inflamación (°C)	177

Reacciones peligrosas: Hipoclorito calcico, cloro, trióxido de cromo,  $\text{KMnO}_4$

Peligro de explosión con: oxidantes, peróxido sódico, ácido nítrico / ácido sulfúrico, peróxido de hidrógeno.

#### BENCENO

<b>Propiedad</b>	<b>Valor</b>
Punto de fusión (°C)	5
Punto de ebullición (°C)	80
Presión de vapor a 20 °C (mbar)	100
Densidad a 20 °C (gr/cc)	0.88
Límites de explosión (% vol)	
Inferior	1.2
Superior	8
Viscosidad (mPa.s)	0.66
Punto de ignición (°C)	555
Punto de inflamación (°C)	-11

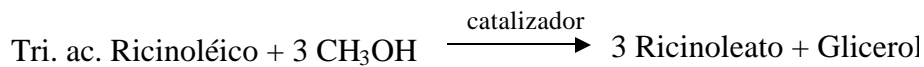
Reacciones peligrosas: Con compuestos halogenados, halógenos, hidrocarburos halogenados/aluminio, oxidantes fuertes (ácido sulfonítrico, peroxi compuestos, percloratos, ácido nítrico, ozono). En estado gas o vapor puede explotar con aire.





transesterificación debe ocurrir en 3 etapas, la primera de las cuales produciría la liberación de una de las 3 cadenas y luego sucesivamente las otras 2.

Debido a la poca cantidad de otros componentes y a la aparente dificultad de las reacciones de interesterificación a causa de la escasa movilidad relativa de las moléculas involucradas, supondremos que no existen reacciones laterales:



El catalizador que se utilizará en el proceso será el HCl ya que se dispone de la cinética de la transesterificación con dicho catalizador, encontrada en el artículo " Cinética de la Transesterificación del aceite de higerilla ", Revista Latinoamericana de Ingeniería Química y Química aplicada, Febrero de 1.973.

## 2.2 DESCRIPCIÓN DEL PROCESO

Primero se debe realizar un análisis a la materia prima, Aceite de higerilla, para asegurarse de que no contenga más de 0.3 a 0.5% de ácidos grasos libres ni más de 0.1% de agua.

Preparar el metóxido de sodio anhidro, en caso de que el catalizador sea básico; si el catalizador es ácido, como el HCl, la mezcla CH<sub>3</sub>OH-HCl se prepara destilando a baja temperatura (50 °C) una solución de HCl concentrado, y recibiendo sobre

metanol con el objeto de evitar el agua en la mezcla reaccionante. Para ajustar las concentraciones en el caso del HCl se puede utilizar benceno como solvente.

Adicionar al reactor la mezcla catalizador - metanol y el aceite, agitar mientras transcurre la transesterificación, después de la agitación dejar reposar el líquido para la separación de la fase de glicerol que se forma.

Después de decantar el ester formado el producto se puede lavar con agua para sacar los restos de catalizador y glicerol aún presentes. Por último, se procede a secar el metilester obtenido.

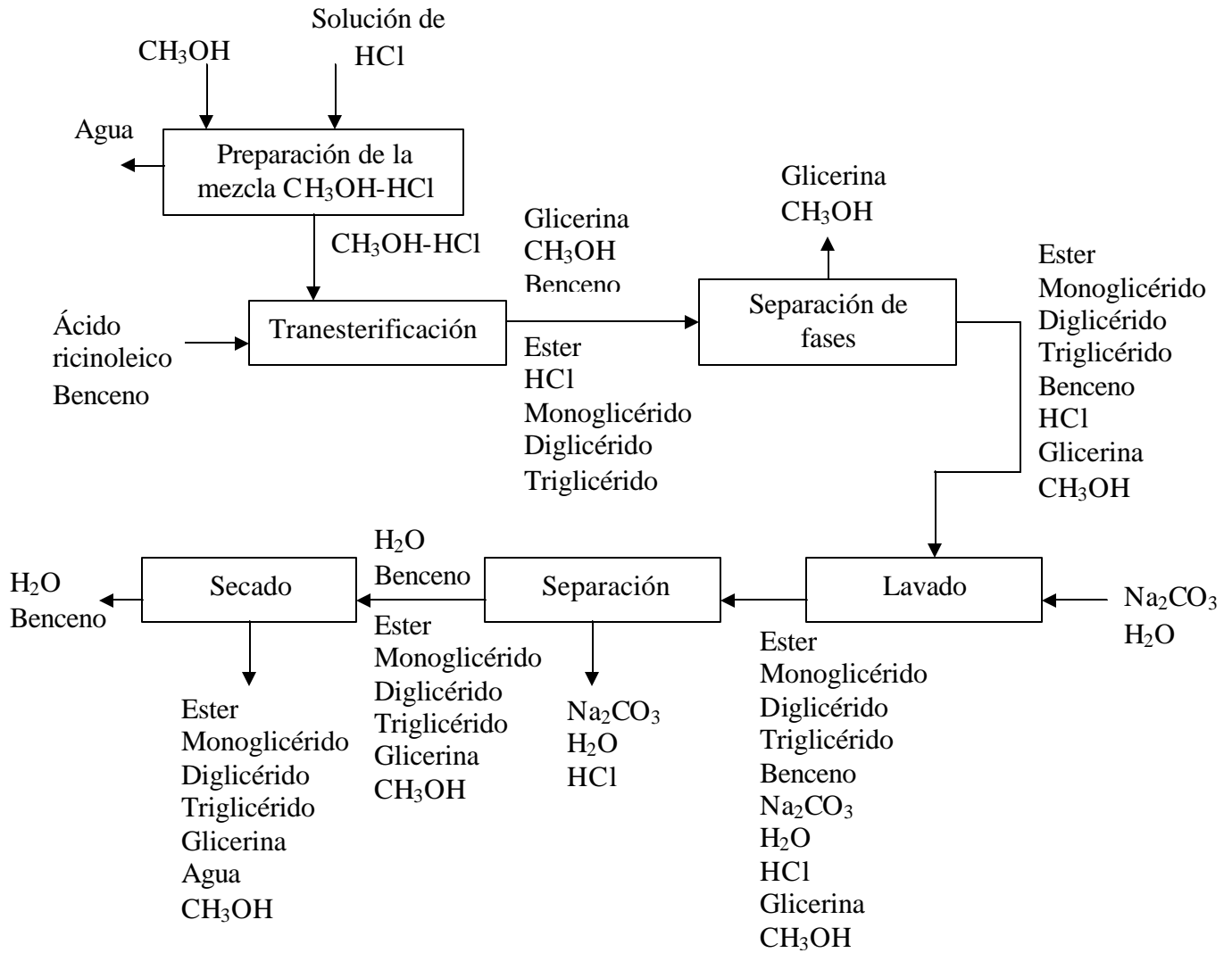
La reacción puede ocurrir a diferentes temperaturas, dependiendo del aceite usado y es claramente influenciada por la velocidad de reacción y el rendimiento de esteres. Los productos son una mezcla de ésteres, glicerol, alcohol, moni, di y triglecéridos.

Lavado: Para uso comercial, el biodiesel debe lavarse para eliminar cualquier resto de glicerina, catalizador, jabón u otras impurezas. El lavado debe realizarse con agua y una base con el fin de neutralizar el catalizador y facilitar su remoción.

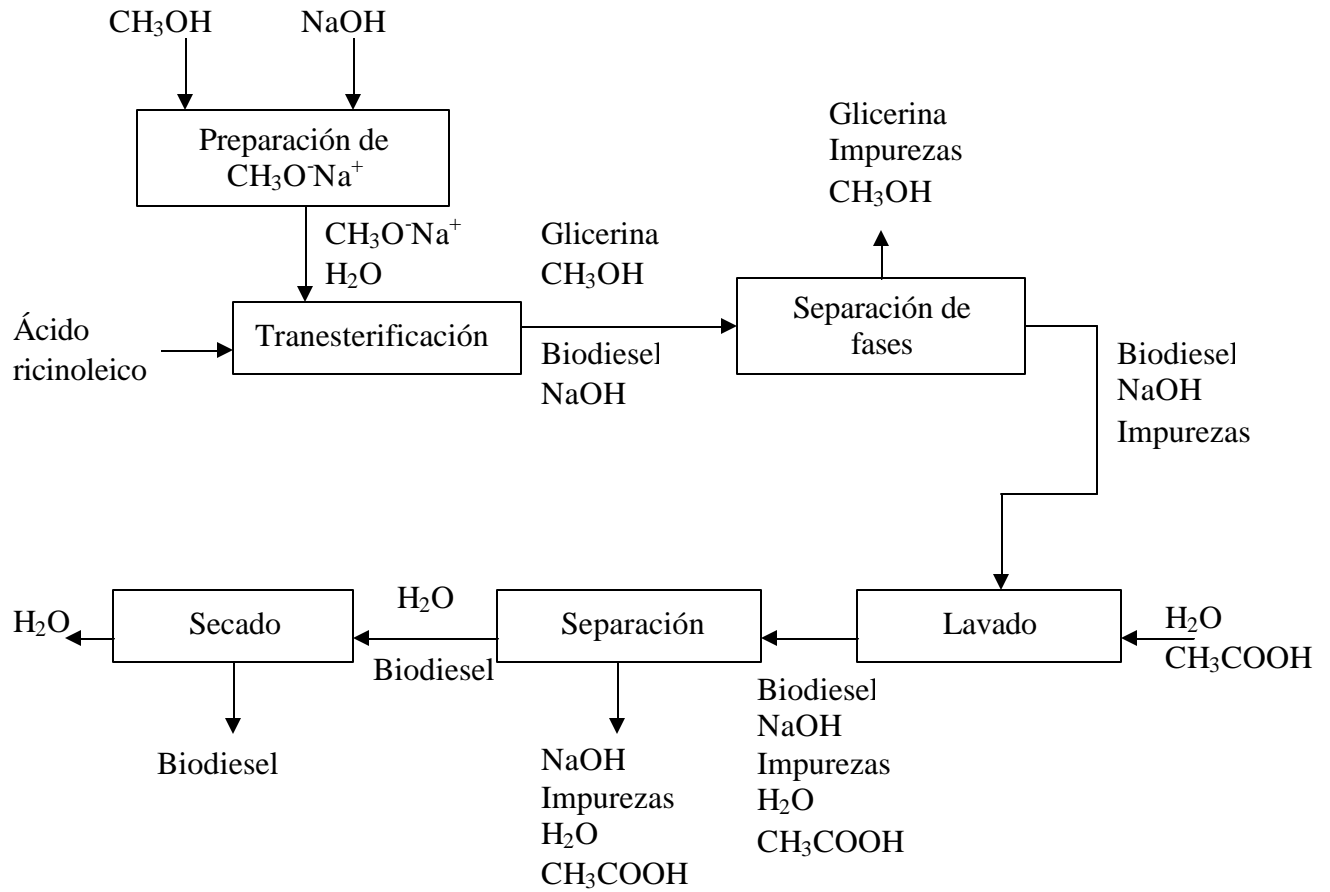
Secado: El combustible lavado presenta una emulsificación causada por la agitación producida en el momento del lavado, siendo necesario un secado, para ellos se calienta suavemente hasta la temperatura de ebullición del agua.

Costo: Se ha estimado entre 0.45 y 0.66 dolares el litro de ester.

## 2.2.1 Transesterificación Mediante Catálisis Ácida



### 2.2.2 Transesterificación Mediante Catálisis Básica



### **2.2.3 Análisis termodinámico**

Con el fin de determinar tanto la viabilidad de la(s) reacción(es) como las condiciones de temperatura óptima para que se efectúen estas y además para obtener la mayor selectividad hacia el producto deseado se debe efectuar este análisis, sin embargo para las reacciones que competen en el actual proyecto, que son aún objeto de estudio a nivel mundial, no fue posible realizarlo. Como se explicó en la determinación de las propiedades termodinámicas, que fueron llevadas a cabo mediante métodos de grupos de contribución (ya que para estas sustancias no se encuentran aún propiedades establecidas en literatura) no se pudo continuar por presentarse una inconsistencia matemática.

Debido a que este estudio es de gran importancia fue necesario recurrir a trabajos experimentales realizados por Alfonso Conde Cotez y Leonard A Wenzel Lehigh University, de los cuales fue posible determinar la temperatura óptima de reacción.

## **2.3 CONDICIONES ÓPTIMAS DE OPERACIÓN**

### **2.3.1 Catálisis Ácida**

Las condiciones óptimas para la reacción con este tipo de catálisis fueron tomadas del artículo publicado por Alfonso Conde Contes y Leonard A. Wenzel

“Cinética de la transesterificación del aceite de higuerilla” Revista Latinoamericana de Ingeniería Química y Química Aplicada.

Para una reacción isotérmica se obtuvo una mayor conversión a 30 °C, con una composición de la mezcla reaccionante de:

Aceite 20 % peso

Benceno 40 % peso

Mecla Alcohol-Ácido 40 % peso

### **2.3.2 Catálisis Básica**

La cantidad de metanol necesaria para la reacción es de un 15 a 20 % en peso de la masa de aceite vegetal, que se puede medir en volumen si las diferencias de densidades son pequeñas.

La reacción de producción de  $CH_3O^-Na^+$  es exotérmica.

Mezclado: Cualquier hélice o agitador acoplado a un taladro de 5 cm, posicionado con seguridad en una guía funciona bastante bien como mezclador. Se mezcla  $CH_3O^-Na^+$  con el aceite de 50 minutos a 1 hora. Durante esta hora, el proceso de transesterificación separa el metil ester del glicerol. El  $CH_3O^-$  del metanol desune la cadena de ester y el OH del NaOH estabiliza el glicerol.

Tras agitar los reactivos a 48-55 °C durante 1 hora, se deja asentar y se calienta durante 8 o más horas. Los metil esterres (menos densos) flotan y la glicerina (más densa) se congela en el fondo en una fuerte masa de gelatinosa.

Separación: Otra forma es permitir que los reactivos se asienten durante 1 hora tras el mezclado, manteniéndolo a 37 °C, y luego separa cuidadosamente los esterres mientras la glicerina se mantenga aún semi líquida.

Esto se realiza sacando el contenido del fondo mediante drenaje, tan pronto aparezca líquido menos denso y oscuro se debe llevar el contenido a otro recipiente. La glicerina tendrá un color marrón oscuro y los esterres un color miel. La glicerina se empieza a solidificar a los 37 °C.

Adicional a la glicerina es posible obtener jabón, que queda suspendido en el metilester recogido, debido al efecto de los iones  $\text{Na}^+$  en reacciones con algún contenido de agua que se halla creado de la unión del  $\text{CH}_3\text{OH}$  con las cadenas de esterres. Por ellos todos los instrumentos se deben guardar en un lugar seco y el  $\text{NaOH}$  no podrá tenerse en contacto con agua antes que con el metanol. Su separación consiste en dejar sedimentar el jabón antes de llevar los esterres a través de un sistema de filtrado. Otra forma de separación es lavar con agua los jabones del combustible. Cuando se limpian los esterres por primera vez se debe añadir al agua una pequeña cantidad de ácido acético, para dejar el PH cerca al neutro. El lavado con agua debe repetirse 2 o 3 veces para eliminar el 100% del jabón, el producto final debe tener un PH de 7 "Proceso por Lotes".

Otra forma de separar los jabones consiste en enfriar los esteres de forma que se acelere la sedimentación de la sosa residual respecto a los esteres. Con un tiempo de asentamiento corto el aceite se aclara considerablemente.

Determinación de la cantidad de NaOH a usar:

Para ellos se debe utilizar una valoración del aceite que se va a transesterificar.

1. Se prepara una solución de 1 gr de NaOH en 7 ml de agua destilada, la solución se debe agitar para garantizar disolución total.
2. Mezcle 10 ml de isopropanol al 99% con 1 ml de aceite, batirlo mientras se calienta.
3. Añada 10 gotas de fenoltaleina a la solución anterior.
4. Titule el aceite con la solución de NaOH, en un espacio calentado, hasta que la solución se torne púrpura brillante PH: 8-9.

Este proceso se debe repetir un par de veces para asegurar que su número es el correcto. Para el cálculo, tome el número de mililitros gastados de solución de NaOH, multiplíquelos por el número de litros de grasa a transesterificar y multiplique este número por 1.15; ya que se ha encontrado que una cantidad extra de NaOH da lugar a una separación más completa de esteres respecto al glicerol. Para un aceite puro, añada 3.3 gr más de NaOH para catalizar la reacción por litro de aceite.

## 2.4 SEPARACIÓN DEL PRODUCTO

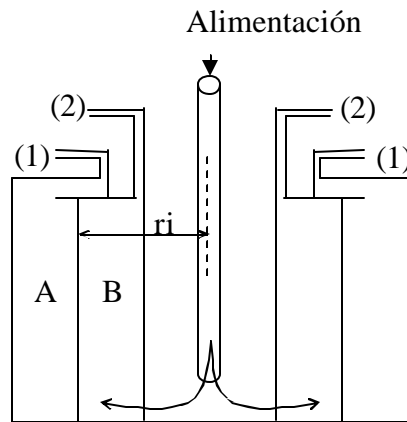
Las corrientes de productos provenientes del reactor es una mezcla líquida de: triglicérido, ester, glicerina, metanol, HCl, benceno y pequeñas trazas de mono y diglicéridos. Por especificaciones del producto final (para uso como combustible) se debe remover la glicerina, el metanol, HCl y el benceno en proporciones tales que aseguren la calidad del producto.

Aprovechando la diferencia de densidades existente entre la glicerina y el biodiesel y además la gran afinidad entre glicerina y metanol, la separación de estos dos del producto restante se puede efectuar por decantación.

Dado que es necesario un alto grado de separación la mejor opción sería un decantador centrífugo líquido-líquido y no uno por gravedad ya que esta fuerza es demasiado débil para separar líquidos en un tiempo razonable.

Un aparato de este tipo consta de un recipiente metálico cilíndrico, que se dispone verticalmente, y que gira alrededor de su eje a gran velocidad. Mientras el aparato está en reposo el líquido pesado forma una capa sobre el fondo del recipiente, debajo de la capa de líquido ligero; al girar el recipiente como se indica en la figura, el líquido pesado forma una capa, que se representa en la figura por la zona "A", próxima a la pared interior del aparato. En el interior de la capa de líquido pesado se forma una capa de líquido ligero que se representa por la zona "B". Las dos capas están separadas por una interfase cilíndrica de radio " $r_i$ ". Esta interfase es vertical, ya que la fuerza de gravedad es

despreciable en comparación con la fuerza centrífuga. La alimentación se introduce de forma continua cerca del fondo del recipiente. La descarga de líquido ligero se hace por (2) y el líquido pesado pasa por debajo de una placa anular, perpendicular al eje de rotación y se descarga por (1).



Separada la glicerina y el metanol, se debe neutralizar el HCl ya que 1 gr de biodiesel no puede poseer una acidez superior a la neutralizada por 0.8 mg de KOH. Esta neutralización se llevará a cabo en un tanque de lavado de agitación leve para evitar la emulsificación. La separación de la fase acuosa resultante de este tanque también se puede dar por decantación aprovechando la naturaleza de las sustancias. El equipo utilizado puede ser igualmente un decantador centrífugo.

Debido a que la remoción de agua no es total y también se debe separa el benceno, la diferencias en las temperaturas de ebullición de estas sustancias y el biodiesel (100 °C, 80 °C y 515 °C respectivamente) puede ser aprovechada para realizar la separación mediante un simple calentamiento próxima a la temperatura de ebullición del agua, en una unidad de secado de aceites, cuya operación es similar a la de un evaporador.

Otra operación de separación que también hace parte del proceso aun que no en la sección de la separación del producto, sino del acondicionamiento de los reactivos, es la destilación, que se realiza con el objetivo de proveer vapores de HCl para recogerlos sobre el metanol anhidro y evitar la presencia de agua de la solución de ácido clorhídrico en la reacción.

### 3. CRITERIOS PARA CALCULOS

#### 3.1 PRODUCTIVIDAD

En acuerdo con el profesor se estableció una producción de metil ester de higerilla para la utilización como carburante de 100 Ton por mes.

#### 3.2 CONDICIONES DE OPERACIÓN

Las condiciones de operación fueron tomadas en base al artículo "Cinética de la transesterificación del aceite de higerilla"

Temperatura (°C)	Presión (atm)	Porcentaje en peso		
		Triglicérido	Benceno	Metanol-HCl (1.47 N)
30	1	20	40	40

##### 3.2.1 Efectos de la temperatura

Los efectos de la temperatura sobre el comportamiento de la reacción (e indirectamente sobre las constantes de equilibrio) son analizados directamente en el artículo "Cinética de la transesterificación del aceite de higerilla", donde se realizaron diferentes experimentos variando la temperatura.

Los resultados fueron:

Las velocidades de reacción y las concentraciones en el equilibrio, son desplazadas favorablemente al incrementarse la temperatura de la reacción, medidas desde 8 hasta 30 °C. La única reacción efectuada a temperaturas superiores a 30 °C (50 °C) muestra que la velocidad de la reacción ha pasado por un máximo y empieza a decaer.

Al incrementar la temperatura, la solubilidad del catalizador (HCl) en la mezcla reaccionante disminuye; por lo tanto la presencia de ese máximo debe ser el resultado de la competencia entre el efecto favorable del aumento de energía cinética de los reactivos, lo cual aumenta la frecuencia de choque de las moléculas, y el efecto desfavorable de la pérdida del catalizador.

### **3.3 PARÁMETRO DE CONVERSIÓN**

Ya que no se cuenta con la información sobre la conversión de triglicérido que debe cumplir la reacción para las alcanzar las especificaciones del producto a partir de la condiciones de operación iniciales, se espera determinarla con la solución de los balances de materia.

### **3.4 OPERACIÓN ISOTERMICA**

Como se vió en el numeral 3.2.1, la temperatura óptima de 30 ° C se obtuvo a partir de experimentos donde se comparó la concentración final de metil ester con la variación de la temperatura; todos estos experimentos fueron realizadas manteniendo una condición isotérmica, así que habría sido posible determinar la influencia de la temperatura sobre el factor preexponencial de la ecuación de Arrhenius, sin embargo, no fue realizado posiblemente porque el intervalo de temperatura de los experimentos era muy pequeño y además de que esto no fue el objetivo del artículo.

Finalmente, ya que no se cuenta con la variación de las velocidades específicas como función de la temperatura, se optó por trabajar isotérmicamente a la temperatura que se tiene la cinética.

### **3.5 SELECCIÓN DEL TIPO DE REACTOR**

Para la selección del tipo de reactor nos hemos basado en la información recolectada sobre el tipo de reactores comerciales utilizados en la producción de biodiesel. Los reactores tipo batch son los más utilizado para este fin ya que actualmente la productividad de biocombustibles es baja y para esto es el ideal, además de que se conoce que las reacciones de transesterificación necesitan un tiempo de residencia un poco largo (1 a 3 h) para optimizar la conversión.

## 4. CALCULOS

### 4.1 BALANCE MOLAR Y MÁSSICO

Para realizar los Balances molares, se tomaron las condiciones iniciales expuestas en el artículo, las cuales son:

Para el benceno y el triglicérido el porcentaje en peso tomado del artículo es 40 y 20% respectivamente, para nuestro proceso estas sustancias entran por una corriente sin metanol, por lo que las nuevas composiciones en base a ellas dos son 67 y 33% en peso respectivamente (96 y 4% en base molar).

Ya que la mezcla metanol ácido se debe realizar antes, se utilizará HCl 1.47N cuya composición es la siguiente: 94.64 y 5.36% en peso (97.28 y 2.72% en base molar) de agua y HCl respectivamente. Aprovechando la relación de carga de la mezcla metanol ácido, 40% peso de la carga total, se puede hallar se puede hallar una relación entre las corrientes 3 y 4 del diagrama de flujo.

Relación1:  $F_3 = 2/3 * F_4$ ,

que en flujos molares sería:  $N_3 * PM_{med3} = 2/3 * N_4 * PM_{med4}$

$$N_3 = 74.84 * N_4 / (X_{3AL} * 32 + X_{3H} * 36.46)$$

También se pueden tomar relaciones adicionales, entre las corrientes de reactivos y productos a partir de la figura 5 del artículo "Transesterificación del Aceite de higuera" donde se presenta la gráfica del comportamiento de las concentraciones de las diferentes sustancias a lo largo de la reacción hasta alcanzar el equilibrio. Estas relaciones son:

Relación 2:  $N5EG2 = N5EG1$

Ya que las concentraciones de estas 2 sustancias en el equilibrio son iguales, sus flujos molares también lo serán.

Relación 3:  $N5EG3/N5EG2 = 11.5$

Relación 4:  $N5G/N5EG3 = 3.15$

Relación 5:  $N3AL/N4EG3 = 13.6$

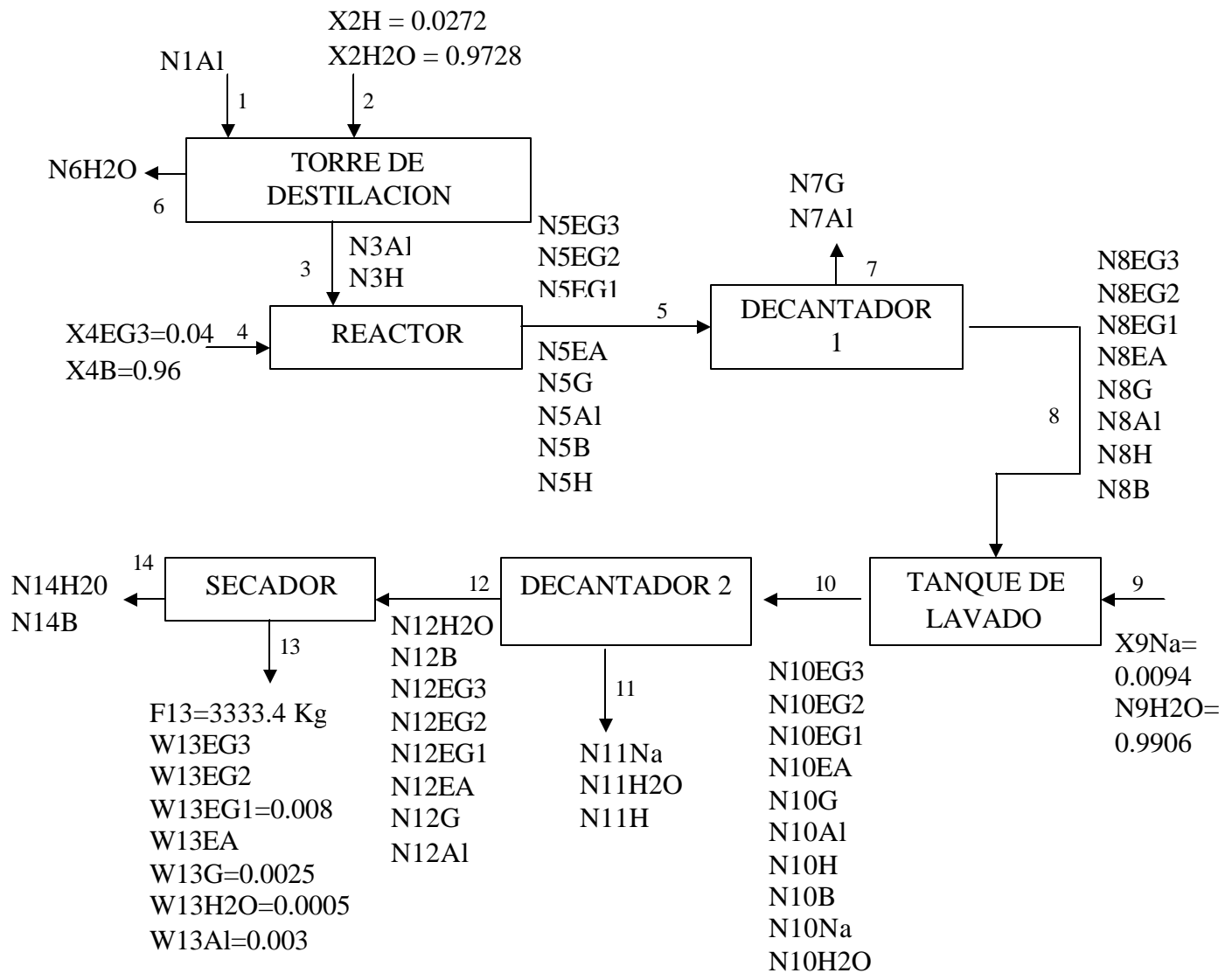
Ya que el lavado se realizará con bicarbonato de sodio 1N, es posible determinar las composiciones de la corriente 9, las cuales son: 94.8 y 5.2% en peso (99.06 y 0.94% en base molar) de agua y bicarbonato respectivamente. Una relación adicional es de que las moles de bicarbonato deben ser las necesarias para neutralizar el ácido de la corriente 8, si cada mol de  $Na_2CO_3$  neutraliza dos moles de HCl, la relación entre las corrientes sería:  $N9Na/N8H=2$ , relación 6.

La eficiencia de la segunda decantación es de 0.85 con relación a el agua, por lo tanto la relación 7 es:  $N11H2O/N10H2O=0.85$ .

La producción esperada de biodiesel es de 100 ton/mes, ya que no se operará de forma continua, se determinaran los balances para una producción diaria de biocombustible (3333.4 Kg/día). Las especificaciones del biodiesel (corriente 13)

tomadas de la tabla de sus características como ester metílico y como carburante, se especifican en el diagrama de flujo como composiciones en peso.

Diagrama de flujo para realizar los balances másicos y molares.



## NOMENCLATURA

EG3: triglicérido del ácido ricinoléico

EG2: diglicerido

EG1: monoglicérido

EA: ester, ricinoleato de metilo

G: glicerina

Al: metanol

H: Catalizador ácido, HCl

B: benceno, usado para ajustar las concentraciones

## REACCIONES

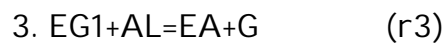
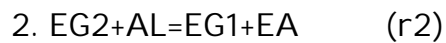
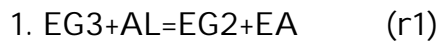


Tabla de grados de libertad.

	Torre de Destilación	Reactor	Decantador 1	Tanque de Lavado	Decantador 2	Secador
<b>NVI</b>	6	12+3r	18	20	21	17
<b>NBM</b>	3	8	8	10	10	8
<b>NFC</b>	-	-	-	-	-	1
<b>NCC</b>	1	1	-	1	0	4
<b>NRC</b>	-	5	-	1	1	-
<b>G.L</b>	2	1	10	8	10	4

Como vemos de la tabla de grados de libertad, ninguna unidad está completamente especificada para realizar el balance, la unidad con menos grados es el reactor al que solamente le haría falta un flujo para poder resolverlo. Teniendo en cuenta que el flujo de monoglicérido no cambia desde la salida del reactor y es el mismo que el del producto terminado, podríamos arrastrar esta variable que se conoce en el la corriente 13; es decir,  $N5EG1 = N13EG1 = F13 * W13EG1 / PMEG1$ . De esta manera el reactor quedaría con 0 grados de libertad y se podría empezar a resolver los balances por esta unidad.

Estrategia de solución.

Primero se resolvería el reactor de la forma expuesta anteriormente.

Conocidos los 2 flujos de la corriente 3, la torre de destilación quedaría completamente especificada y se resolvería.

Luego vendría el decantador 1, que conocidos los 8 flujos de la corriente 5 queda con 2 grados de libertad, haciéndose necesaria arrastrar los flujos de glicerina y metanol de la corriente 13 que son los mismos que los de la salida del decantador 1 ya que no se vuelven a modificar, así los grados de libertad restan cero y se harían los balances.

Con lo 8 flujos de la corriente 8, el tanque de lavado queda correctamente especificado y es posible resolver esta unidad.

Los diez grados de libertad del segundo decantador se hacen cero con los diez flujos de la salida del tanque de lavado.

Finalmente en la unidad de secado los grados de libertad eran inicialmente de 4, pero debido a que se han arrastrado un flujo y 3 composiciones, ahora son de 8, que se verían compensados por los 8 flujos de la corriente 12.

Las ecuaciones de balance para cada unidad se dan en el orden en que se propuso la estrategia de solución.

REACTOR:

$$R1: N3 = 74.84 * N4 / (X3AL * 32 + X3H * 36.46)$$

$$R2: N5EG2 = N5EG1$$

$$R3: N5EG3 / N5EG2 = 11.5$$

$$R4: N5G / N5EG3 = 3.15$$

$$R5: N3AL / N4EG3 = 13.6$$

$$EG3: \quad X4EG3 * N4 - r1 = N5EG3$$

$$EG2: \quad r1 - r2 = N5EG2$$

$$EG1: \quad r2 - r3 = N5EG1$$

$$G: \quad r3 = N5G$$

$$B: \quad N4 * X4B = N5B$$

$$AL: \quad N3 * X3AL - r1 - r2 - r3 = N5AL$$

$$H: \quad N3 * (1 - X3AL) = N5H$$

$$EA: \quad r1 + r2 + r3 = N5EA$$

## TORRE DE DESTILACION

$$\text{AL:} \quad N1\text{AL} = N3\text{AL}$$

$$\text{H:} \quad N2\text{H} = N3\text{H}$$

$$\text{H}_2\text{O:} \quad N2\text{H}_2\text{O} = N6\text{H}_2\text{O}$$

## DECANTADOR 1

$$\text{G:} \quad N5\text{G} = N7\text{G} + N8\text{G}$$

$$\text{AL:} \quad N5\text{AL} = N7\text{AL} + N8\text{AL}$$

$$\text{B:} \quad N5\text{B} = N8\text{B}$$

$$\text{EA:} \quad N5\text{EA} = N8\text{EA}$$

$$\text{H:} \quad N5\text{H} = N8\text{H}$$

$$\text{EG1:} \quad N5\text{EG1} = N8\text{EG1}$$

$$\text{EG2:} \quad N5\text{EG2} = N8\text{EG2}$$

$$\text{EG3:} \quad N5\text{EG3} = N8\text{EG3}$$

## TANQUE DE LAVADO

$$\text{R6: } N9\text{Na}/N8\text{H}=2$$

$$\text{G:} \quad N10\text{G} = N8\text{G}$$

$$\text{AL:} \quad N10\text{AL} = N8\text{AL}$$

$$\text{B:} \quad N10\text{B} = N8\text{B}$$

$$\text{EA:} \quad N10\text{EA} = N8\text{EA}$$

$$\text{H:} \quad N10\text{H} = N8\text{H}$$

$$\text{EG1:} \quad N10\text{EG1} = N8\text{EG1}$$

$$\text{EG2:} \quad N10\text{EG2} = N8\text{EG2}$$

$$\text{EG3:} \quad N10\text{EG3} = N8\text{EG3}$$

Na:  $N_{10Na} = N_{9Na}$

H<sub>2</sub>O:  $N_{10H_2O} = N_{9H_2O}$

## DECANTACION 2

R7:  $N_{11H_2O}/N_{10H_2O}=0.85$

G:  $N_{10G} = N_{12G}$

AL:  $N_{10AL} = N_{12AL}$

B:  $N_{10B} = N_{12B}$

EA:  $N_{10EA} = N_{12EA}$

H:  $N_{10H} = N_{11H}$

EG1:  $N_{10EG1} = N_{12EG1}$

EG2:  $N_{10EG2} = N_{12EG2}$

EG3:  $N_{10EG3} = N_{12EG3}$

Na:  $N_{10Na} = N_{11Na}$

H<sub>2</sub>O:  $N_{10H_2O} = N_{11H_2O} + N_{12H_2O}$

## SECADO

G:  $N_{13G} = N_{12G}$

AL:  $N_{13AL} = N_{12AL}$

B:  $N_{14B} = N_{12B}$

EA:  $N_{13EA} = N_{12EA}$

EG1:  $N_{13EG1} = N_{12EG1}$

EG2:  $N_{13EG2} = N_{12EG2}$

EG3:  $N_{13EG3} = N_{12EG3}$

H<sub>2</sub>O:  $N_{12H_2O} = N_{14H_2O} + N_{13H_2O}$

El código del programa para la solución de los balances de materia se presenta en el Anexo 1, allí se utilizan una combinación los balances de materia por componente, las relaciones y las variables que se arrastran para obtener los flujos de cada corriente, tanto másicos como molares.

Tabla de resultados balances molares (mol/día)

Corriente	EG3	EG2	EG1	EA	G
1	0	0	0	0	0
2	0	0	0	0	0
3	0	0	0	0	0
4	3.5455e+003	0	0	0	0
5	8.1996e+002	7.1301e+001	7.1301e+001	7.9626e+003	2.5829e+003
6	0	0	0	0	0
7	0	0	0	0	2.4924e+003
8	8.1996e+002	7.1301e+001	7.1301e+001	7.9626e+003	9.0481e+001
9	0	0	0	0	0
10	8.1996e+002	7.1301e+001	7.1301e+001	7.9626e+003	9.0481e+001
11	0	0	0	0	0
12	8.1996e+002	7.1301e+001	7.1301e+001	7.9626e+003	9.0481e+001
13	8.1996e+002	7.1301e+001	7.1301e+001	7.9626e+003	9.0481e+001
14	0	0	0	0	0

Corriente	AL	H	B	H <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>
1	4.8218e+004	0	0	0	0
2	0	1.3958e+005	0	4.9923e+006	0
3	4.8218e+004	1.3958e+005	0	0	0
4	0	0	8.5091e+004	0	0
5	4.0256e+004	1.3958e+005	8.5091e+004	0	0

Corriente	AL	H	B	H <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>
6	0	0	0	4.9923e+006	0
7	3.9944e+004	0	0	0	0
8	3.1211e+002	1.3958e+005	8.5091e+004	0	0
9	0	0	0	2.9404e+007	2.7915e+005
10	3.1211e+002	1.3958e+005	8.5091e+004	2.9404e+007	2.7915e+005
11	0	1.3958e+005	0	2.4994e+007	2.7915e+005
12	3.1211e+002	0	8.5091e+004	4.4106e+006	0
13	3.1211e+002	0	0	9.2593e+001	0
14	0	0	8.5091e+004	4.4105e+006	0

Tabla de resultados balances máxicos, kg/día

Corriente	EG3	EG2	EG1	EA	G
1	0	0	0	0	0
2	0	0	0	0	0
3	0	0	0	0	0
4	3.3044e+003	0	0	0	0
5	7.6421e+002	4.6488e+001	2.6667e+001	2.4843e+003	2.3788e+002
6	0	0	0	0	0
7	0	0	0	0	2.2955e+002
8	7.6421e+002	4.6488e+001	2.6667e+001	2.4843e+003	8.3333e+000
9	0	0	0	0	0
10	7.6421e+002	4.6488e+001	2.6667e+001	2.4843e+003	8.3333e+000
11	0	0	0	0	0
12	7.6421e+002	4.6488e+001	2.6667e+001	2.4843e+003	8.3333e+000
13	7.6421e+002	4.6488e+001	2.6667e+001	2.4843e+003	8.3333e+000
14	0	0	0	0	0

Corriente	AL	H	B	H <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>
1	1.5449e+003	0	0	0	0
2	0	5.0890e+003	0	8.9861e+004	0
3	1.5449e+003	5.0890e+003	0	0	0
4	0	0	6.6465e+003	0	0
5	1.2898e+003	5.0890e+003	6.6465e+003	0	0
6	0	0	0	8.9861e+004	0
7	1.2798e+003	0	0	0	0
8	1.0000e+001	5.0890e+003	6.6465e+003	0	0
9	0	0	0	5.2927e+005	2.9032e+004
10	1.0000e+001	5.0890e+003	6.6465e+003	5.2927e+005	2.9032e+004
11	0	5.0890e+003	0	4.4988e+005	2.9032e+004
12	1.0000e+001	0	6.6465e+003	7.9391e+004	0
13	1.0000e+001	0	0	1.6667e+000	0
14	0	0	6.6465e+003	7.9390e+004	0

$r_1 = 2.7255e+003$  mol/día

$r_2 = 2.6542e+003$  mol/día

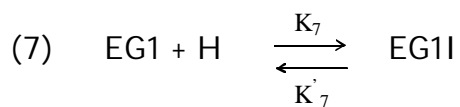
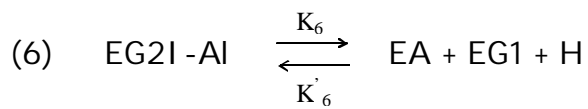
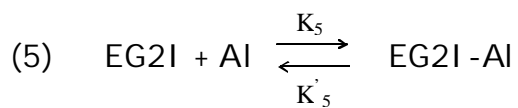
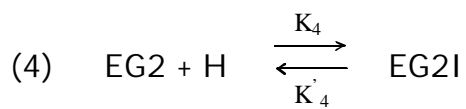
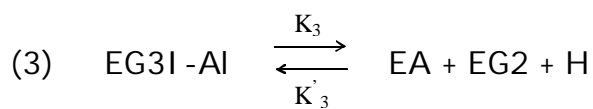
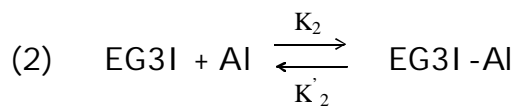
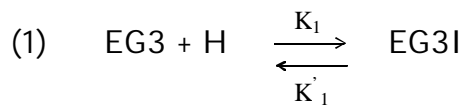
$r_3 = 2.5829e+003$  mol/día

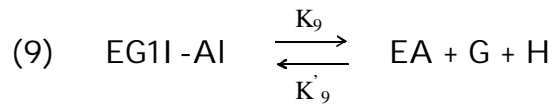
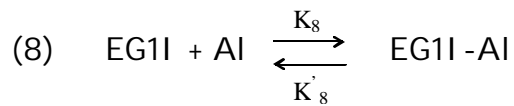
## 4.2 ECUACIÓN CINÉTICA

Mecanismo propuesto para la transesterificación del metil ester de higuierilla en el artículo "Cinética de la transesterificación del aceite de higuierilla" por Alfonso Conde Cotes y Leonard A. Wenzel.

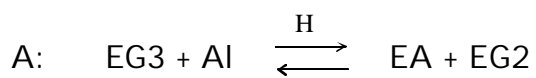
Nomenclatura utilizada:

EG3	Triglicérido
EG2	Diglicérido
EG1	Monoglicérido
EG3I , EG2I , EG1I	Compuestos activados por el hidrogenión
H	Hidrogenión
AI	Metanol
G	Glicerina
EA	Ricinoleato de metilo





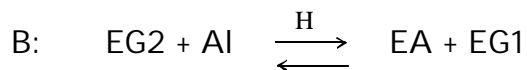
Reacciones principales de la transesterificación del triglicérido:



En el equilibrio definimos:

$$K_A = \frac{1}{K_{Aeq}} = \left[ \frac{(\text{EG3})(\text{AI})}{(\text{EA})(\text{EG2})} \right]_{t=\infty}$$

$$K_A = \frac{K'_1 K'_2 K'_3}{K_1 K_2 K_3}$$



En el equilibrio definimos:

$$K_B = \frac{1}{K_{Beq}} = \left[ \frac{(\text{EG2})(\text{AI})}{(\text{EA})(\text{EG1})} \right]_{t=\infty}$$

$$K_B = \frac{K'_4 K'_5 K'_6}{K_4 K_5 K_6}$$



En el equilibrio definimos:

$$K_C = \frac{1}{K_{Ceq}} = \left[ \frac{(EG1)(AI)}{(EA)(G)} \right]_{t=\infty}$$

$$K_C = \frac{K'_7 K'_8 K'_9}{K_7 K_8 K_9}$$

$$\begin{aligned} \Gamma_{EA} = & K_3 [EG3I - AI] - K'_3 [EA][H][EG2] + K_6 [EG2I - AI] - K'_6 [EA][H][EG1] + \dots \\ & \dots K_9 [EG1I - AI] - K'_9 [EA][H][G] \end{aligned}$$

$$(1) \Gamma_{EG3I - AI} = 0 = K'_3 [EA][EG2][H] - K_3 [EG3I - AI] + K_2 [EG3I][AI] - K'_2 [EG3I - AI]$$

$$(2) \Gamma_{EG3I} = 0 = K'_2 [EG3I - AI] - K_2 [EG3I][AI] + K_1 [EG3][H] - K'_1 [EG3I]$$

Sumando 1 y 2

$$0 = K'_3 [EA][EG2][H] - K_3 [EG3I - AI] + K_1 [EG3][H] - K'_1 [EG3I]$$

Reorganizando

$$(3) K_3 [EG3I - AI] + K'_1 [EG3I] = K'_3 [EA][EG2][H] + K_1 [EG3][H]$$

Despejando [EG3I] de 2

$$[EG3I] = \frac{K_2'[EG3I - AI] + K_1[EG3][H]}{K_1' + K_2[AI]}$$

Reemplazando en 3

$$K_3[EG3I - AI] + \frac{K_1'K_2'[EG3I - AI]}{K_1' + K_2[AI]} = K_3[EA][H][EG2] + K_1[EG3][H] \left( 1 - \frac{K_1'}{K_1' + K_2[AI]} \right)$$

Despejando [EG3I - AI]

$$[EG3I - AI] = \frac{K_3[EA][H][EG2] + K_1[EG3][H] \left( 1 - \frac{K_1'}{K_1' + K_2[AI]} \right)}{K_3 + \frac{K_1'K_2'}{K_1' + K_2[AI]}}$$

Reorganizando

$$[EG3I - AI] = \frac{(K_1' + K_2[AI])K_3[EA][H][EG2] + K_1[EG3][H]K_2[AI]}{K_3K_1' + K_2[AI]K_3 + K_1'K_2'}$$

Reemplazando en la ecuación de velocidad de producción de EA para la etapa inicial

(A)

$$r_{EA} = \frac{-K_3' [EA][H][EG2] (K_3 K_1' + K_2 [Al] K_3 + K_1' K_2') + K_3 K_3' [EA][H][EG2] (K_1' + K_2' [Al]) + \dots}{K_3 K_1' + K_2 [Al] K_3 + K_1' K_2'}$$

$$\dots \frac{K_3 K_1 K_2 [EG3][H][Al]}{\dots}$$

$$r_{EA} = \frac{-K_3' K_1' K_2' [EA][H][EG2] + K_3 K_1 K_2 [EG3][H][Al]}{K_3 K_1' + K_2 [Al] K_3 + K_1' K_2'}$$

Reorganizando al dividir por  $K_1 K_2 K_3$

$$r_{EA} = \frac{[EG3][H][Al] - K_A [EA][H][EG2]}{\frac{K_3 K_1' + K_1' K_2'}{K_1 K_2 K_3} + \frac{[Al]}{K_1}}$$

Definiendo

$$A = \frac{K_3 K_1' + K_1' K_2'}{K_1 K_2 K_3}$$

Análogamente se obtiene para las otras dos etapas del mecanismo:

$$B = \frac{K_6 K_4' + K_4' K_5'}{K_4 K_5 K_6}$$

$$C = \frac{K_9 K_7' + K_7' K_8'}{K_7 K_8 K_9}$$

La ecuación de velocidad de producción total de EA es:

$$r_{EA \text{ total}} =$$

$$[H] \left\{ \frac{[EG3][H][AI] - K_A[EA][EG2]}{A + \frac{[AI]}{K_1}} + \frac{[EG2][AI] - K_B[EA][EG1]}{B + \frac{[AI]}{K_4}} + \frac{[EG1][AI] - K_C[EA][G]}{C + \frac{[AI]}{K_7}} \right\}$$

Los valores de las diferentes constantes fueron determinados en el trabajo llevado a cabo por Alfonso Conde Cotes y Leonard A. Wezel, obteniéndose:

$$A = 1.69 \text{ (mol/l)}^2\text{h}$$

$$K_1 = 8.72 \text{ l/mol.h}$$

$$B = 0.14 \text{ mol}^2\text{.h/l}$$

$$K_2 = 9.32 \text{ l/mol.h}$$

$$C = 0.067 \text{ mol}^2\text{.h/l}$$

$$K_3 = 107.3 \text{ l/mol.h}$$

$$K_A = 135$$

$$K_B = 12$$

$$K_C = 0.84$$

La ecuación de velocidad queda entonces de la forma:

$$r_{EA \text{ total}} =$$

$$[H] \left\{ \frac{[EG3][AI] - 135[EA][EG2]}{1.695 + 0.1142.[AI]} + \frac{[EG2][AI] - 12.[EA][EG1]}{0.14 + 0.107.[AI]} + \frac{[EG1][AI] - 0.84.[EA][G]}{0.067 + 0.0093.[AI]} \right\}$$

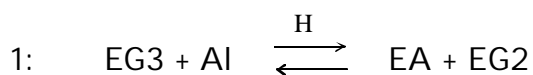
### 4.3 DISEÑO DEL REACTOR

Como se encontró en la revisión bibliográfica, los procesos de transesterificación de aceites para la producción de biocombustibles se llevan a cabo en reactores tipo Batch, isotérmicos; por lo que se diseñará un reactor de este tipo para la transesterificación del aceite de higuera a ricinoleato de metilo.

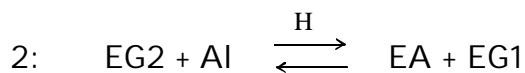
El diseño se efectuará para una producción mensual de 100 toneladas de biodiesel y como se estimó en el balance de materia para satisfacer esta producción es necesario producir diariamente alrededor de 8000 moles de ester.

Como se expuso en el mecanismo de reacción, ésta transesterificación consta de 3 reacciones principales. A continuación se muestra cada una con sus respectivas expresiones de velocidad:.

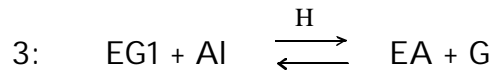
#### Reacciones



$$r_{1EA} = [H] \left[ \frac{[EG3][AI] - 135 [EA][EG2]}{1.695 + 0.1142 [AI]} \right]$$



$$r_{2EA} = [H] \left[ \frac{[EG2][AI] - 12 [EA][EG1]}{0.14 + 0.107 [AI]} \right]$$



$$r_{3EA} = [H] \left[ \frac{[EG1][AI] - 0.84 [EA][G]}{0.067 + 0.0093 [AI]} \right]$$

**Leyes de velocidad relativas para cada reacción:**

$$1: \quad \frac{r_{1EG3}}{-1} = \frac{r_{1AL}}{-1} = \frac{r_{1EA}}{1} = \frac{r_{1EG2}}{1}$$

$$2: \quad \frac{r_{2EG2}}{-1} = \frac{r_{2AL}}{-1} = \frac{r_{2EA}}{1} = \frac{r_{2EG1}}{1}$$

$$3: \quad \frac{r_{3EG1}}{-1} = \frac{r_{3AL}}{-1} = \frac{r_{3EA}}{1} = \frac{r_{3G}}{1}$$

**Velocidades de formación netas para cada sustancia:**

- Para el triglicérido (EG3):

$$r_{EG3} = r_{1EG3} + r_{2EG3} + r_{3EG3}$$

combinando con las leyes de velocidad:

$$r_{EG3} = -r_{1EA} + 0 + 0 = -[H] \left[ \frac{[EG3][AI] - 135 [EA][EG2]}{1.695 + 0.1142 [AI]} \right]$$

- Para el diglicérido (EG2):

$$r_{EG2} = r_{1EG2} + r_{2EG2} + r_{3EG2}$$

combinando con las leyes de velocidad:

$$r_{EG2} = r_{1EA} - r_{2EA} + 0 = [H] \left\{ \frac{[EG3][AI] - 135[EA][EG2]}{1.695 + 0.1142.[AI]} - \frac{[EG2][AI] - 12.[EA][EG1]}{0.14 + 0.107.[AI]} \right\}$$

- Para el momoglicérido (EG1):

$$r_{EG1} = r_{1EG1} + r_{2EG1} + r_{3EG1}$$

combinando con las leyes de velocidad:

$$r_{EG1} = 0 + r_{2EA} - r_{3EA} = [H] \left\{ \frac{[EG2][AI] - 12.[EA][EG1]}{0.14 + 0.107.[AI]} - \frac{[EG1][AI] - 0.84.[EA][G]}{0.067 + 0.0093.[AI]} \right\}$$

- Para el ricinoleato de metilo (EA):

$$r_{EA} = r_{1EA} + r_{2EA} + r_{3A}$$

combinando con las leyes de velocidad:

$$r_{EA} = [H] \left\{ \frac{[EG3][AI] - 135[EA][EG2]}{1.695 + 0.1142.[AI]} + \frac{[EG2][AI] - 12.[EA][EG1]}{0.14 + 0.107.[AI]} + \frac{[EG1][AI] - 0.84.[EA][G]}{0.067 + 0.0093.[AI]} \right\}$$

- Para la glicerina (G):

$$r_G = r_{1G} + r_{2G} + r_{3G}$$

combinando con las leyes de velocidad:

$$r_G = 0 + 0 + r_{3EA} = [H] \left[ \frac{[EG1][Al] - 0.84 [EA][G]}{0.067 + 0.0093 [Al]} \right]$$

- Para el metanol (Al):

$$r_{AL} = r_{1AL} + r_{2AL} + r_{3AL}$$

combinando con las leyes de velocidad:

$$r_{AL} = -r_{1EA} - r_{2EA} - r_{3EA} = -[H] \left\{ \frac{[EG3][Al] - 135[EA][EG2]}{1.695 + 0.1142.[Al]} + \frac{[EG2][Al] - 12.[EA][EG1]}{0.14 + 0.107.[Al]} + \frac{[EG1][Al] - 0.84.[EA][G]}{0.067 + 0.0093.[Al]} \right\}$$

### Balance molar para cada especie

- Balance de moles para el triglicérido (EG3):

$$\frac{d[EG3]}{dt} = r_{EG3}$$

sustituyendo la velocidad neta para el EG3,

$$\frac{d[EG3]}{dt} = r_{EG3} = -[H] \left[ \frac{[EG3][Al] - 135 [EA][EG2]}{1.695 + 0.1142 [Al]} \right]$$

- Balance de moles para el diglicérido (EG2):

$$\frac{d[EG2]}{dt} = r_{EG2}$$

sustituyendo la velocidad neta para el EG2,

$$\frac{d[EG2]}{dt} = r_{EG2} = [H] \left\{ \frac{[EG3][Al] - 135[EA][EG2]}{1.695 + 0.1142.[Al]} - \frac{[EG2][Al] - 12.[EA][EG1]}{0.14 + 0.107.[Al]} \right\}$$

- Balance de moles para el monoglicérido (EG1):

$$\frac{d[EG1]}{dt} = r_{EG1}$$

sustituyendo la velocidad neta para el EG1,

$$\frac{d[EG1]}{dt} = r_{EG1} = [H] \left\{ \frac{[EG2][Al] - 12.[EA][EG1]}{0.14 + 0.107.[Al]} - \frac{[EG1][Al] - 0.84.[EA][G]}{0.067 + 0.0093.[Al]} \right\}$$

- Balance de moles para el ricinoleato de metilo (EA):

$$\frac{d[EA]}{dt} = r_{EA}$$

sustituyendo la velocidad neta para el EA,

$$\frac{d[EA]}{dt} = r_{EA} = [H] \left\{ \frac{[EG3][Al] - 135[EA][EG2]}{1.695 + 0.1142.[Al]} + \frac{[EG2][Al] - 12.[EA][EG1]}{0.14 + 0.107.[Al]} + \frac{[EG1][Al] - 0.84.[EA][G]}{0.067 + 0.0093.[Al]} \right\}$$

- Balance de moles para la glicerina (G):

$$\frac{d[G]}{dt} = r_G$$

sustituyendo la velocidad neta para la G,

$$\frac{d[G]}{dt} = r_G = [H] \left[ \frac{[EG1][Al] - 0.84 [EA][G]}{0.067 + 0.0093 [Al]} \right]$$

- Balance de moles para el metanol (Al):

$$\frac{d[Al]}{dt} = r_{AL}$$

sustituyendo la velocidad neta para el Al,

$$\frac{d[Al]}{dt} = r_{AL} = -[H] \left\{ \frac{[EG3][Al] - 135[EA][EG2]}{1.695 + 0.1142.[Al]} + \frac{[EG2][Al] - 12.[EA][EG1]}{0.14 + 0.107.[Al]} + \frac{[EG1][Al] - 0.84.[EA][G]}{0.067 + 0.0093.[Al]} \right\}$$

Planteadas las ecuaciones del balance molar, procederemos a su solución simultanea por medio de un resolvidor de EDO como Matlab (el código del programa se presenta en el anexo 2). Las condiciones iniciales para resolver las ecuaciones, son las halladas en el balance de masa. En el siguiente cuadro se especifican el número de moles, la masa, la densidad, el volumen en que cada sustancia debe cargarse al reactor, al igual que las concentraciones iniciales dentro del mismo.

Sustancia	Moles	Masa (Kg)	Densidad (Kg/l)	Volumen (l)	Concentración (mol/l)
EG3	3545.2	3304.2	0.96	3441.9	0.2045
AI	48216.9	1544.9	0.79	1955.5	2.7811
H	139576.3	5088.9	1.16 *	4386.98	8.05
B	85089.6	6646.2	0.88	7552.5	4.908
Total	276428	16584.2		17336.9	

Según los balances de materia realizados (con las condiciones del artículo), debe alcanzarse una conversión de triglicérido de:

$$X_{EG3} = \frac{N_{EG30} - N_{EG3}}{N_{EG3}} = \frac{3545.3 - 819.9}{3545.3} = 0.7688$$

Ahora comprobaremos resolviendo las ecuaciones diferenciales con estas condiciones iniciales si verdaderamente se cumplen las relaciones tomadas del artículo (a nivel de laboratorio) a escala industrial. También podremos determinar el tiempo de residencia y si en realidad se justifica, como vemos en el cuadro, un consumo de benceno tan alto solo para ajustar las concentraciones.

La gráfica obtenida para un tiempo de 4 horas es:

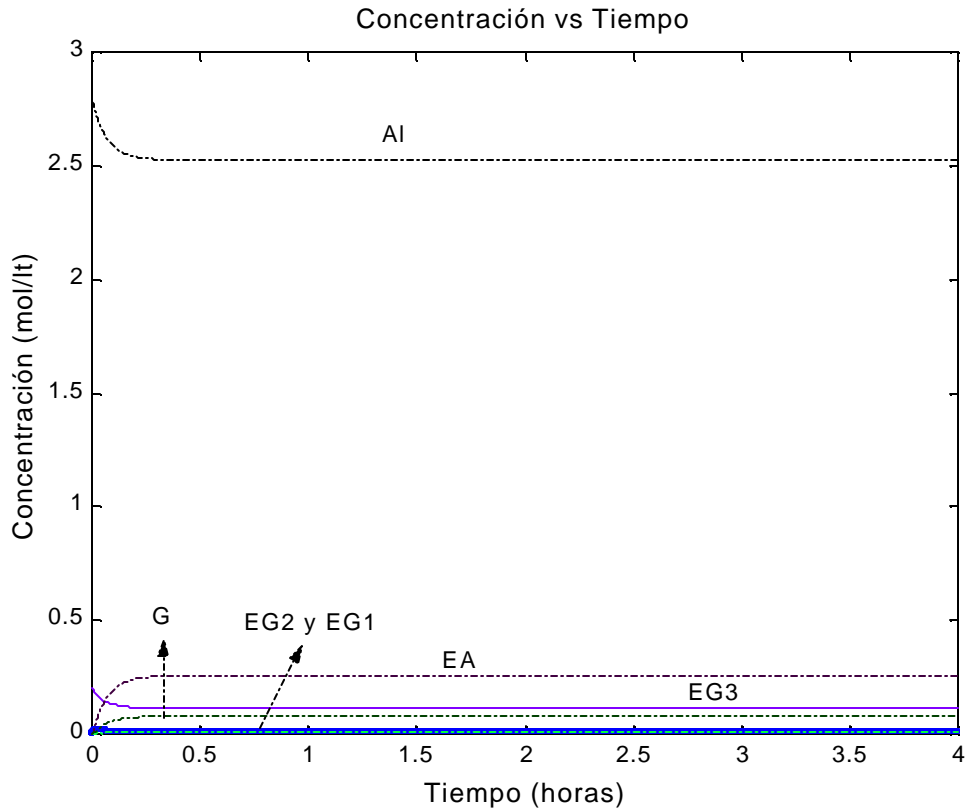


Tabla de resultados:

Sustancia	EG3	AI	H	EA	EG2	EG1	G
Concentración Inicial (mol/l)	0.2045	2.7811	8.05	0	0	0	0
Concentración final (mol/l)	0.1114	2.5248	8.05	0.2563	0.0081	0.00667	0.0783

De esta gráfica podemos concluir que el estado estable se alcanza rápidamente, en media hora ya las condiciones son estables. Sin embargo la conversión de EG3 solo alcanza un 45.52% ; esto demuestra que estas condiciones no son las mejores para operar el reactor ya que no se suplirían los requerimientos, que como mínimo necesitarían una conversión de 77% de EG3. Otra desventaja que se tenía, era

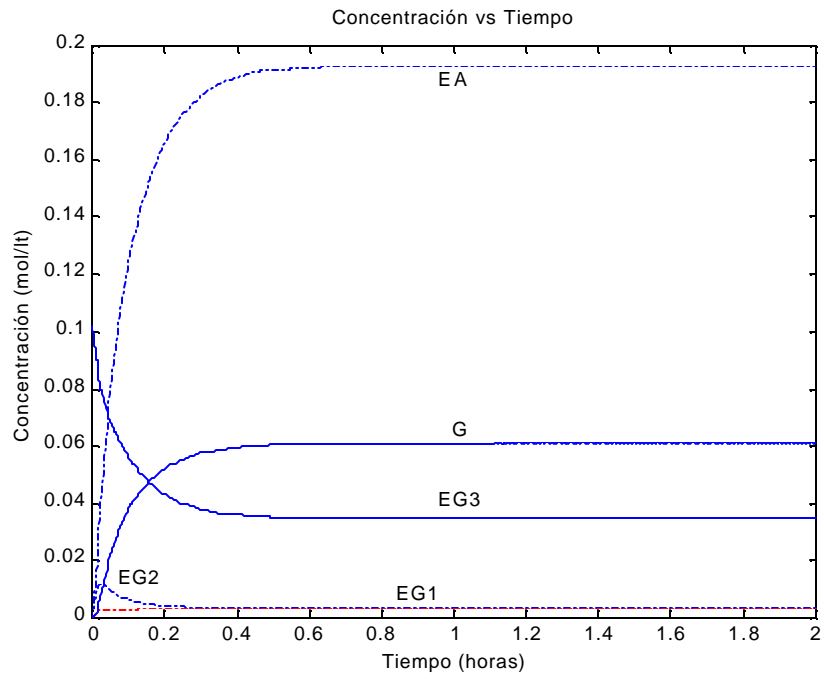
que se necesitaría un reactor bastante grande  $17.3 \text{ m}^3$  y solo para operarlo media hora, no se justificaría su costo.

Ya que las condiciones encontradas en la literatura no suplen nuestras necesidades de producción a escala industrial, empezaremos a variar las concentraciones de triglicérido, alcohol y ácido para observar el comportamiento de la cinética y la variación de la conversión. Luego de encontrar las condiciones más favorables, elegiremos un volumen que se acople a la producción deseada de acuerdo al tiempo de residencia que se tenga.

1. Variación de la concentración de EG3.

Para observar mejor la variación de EG3 y la producción de EA, se omitirá la gráfica de la concentración de alcohol y se realizara para un tiempo de 2 horas ya que la reacción transcurre rápidamente.

$$[\text{EG3}]/2 = 0.10225,$$

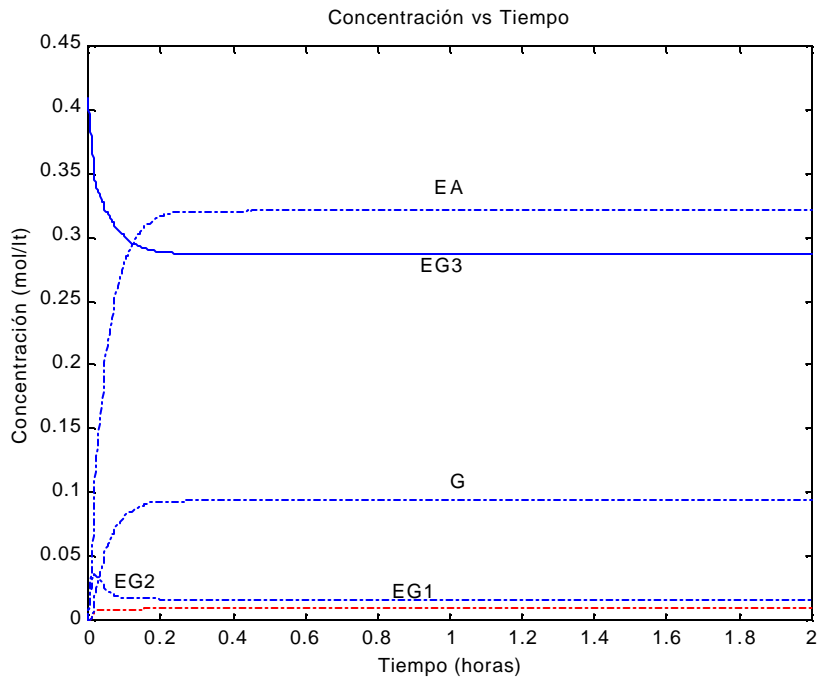


$$X = 66.42\%$$

$$[EG3] = 0.03433$$

$$[EA] = 0.1931$$

$$[EG3]^2 = 0.409$$

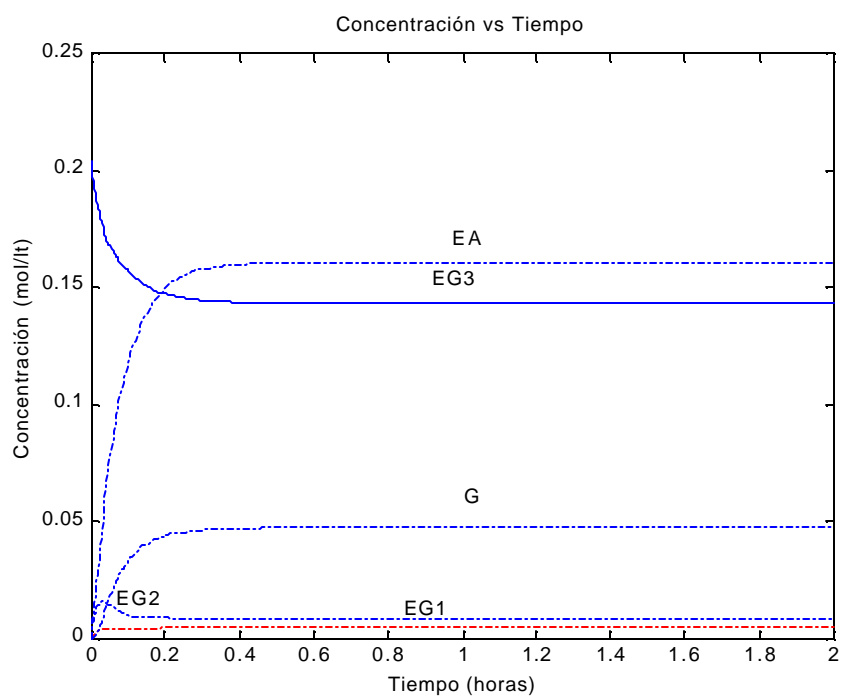


$$X = 29.7\% \quad [EG3] = 0.2875 \quad [EA] = 0.3213$$

Como se observa en las gráficas, la conversión de triglicérido aumenta a bajas concentraciones de este y disminuye a altas.

## 2. Variación de la concentración de metanol, [AI]

$$[AI]/2 = 1.3905$$

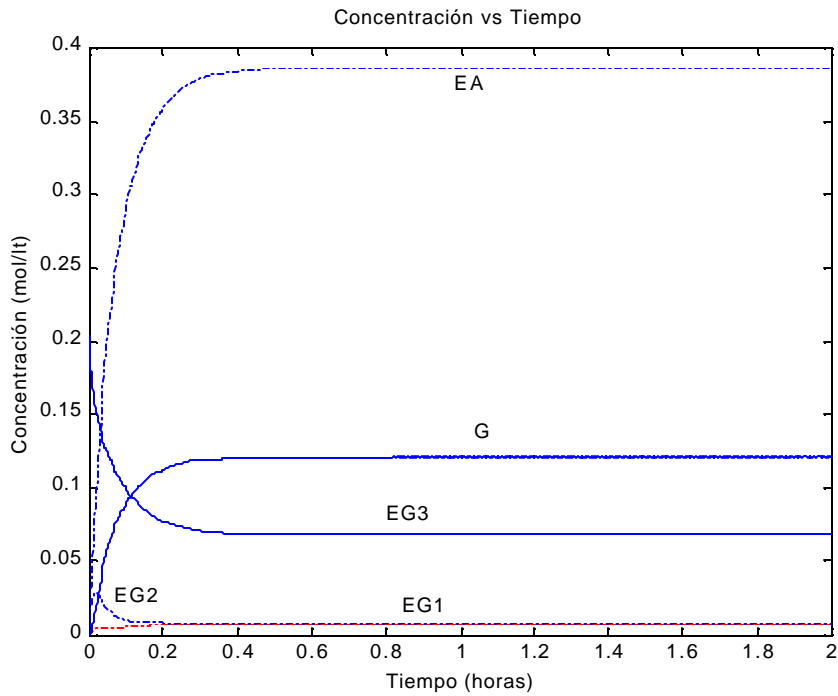


X = 29.73 %

[EG3] = 0.1437

[EA] = 0.1606

[AI]\*2 = 5.5622

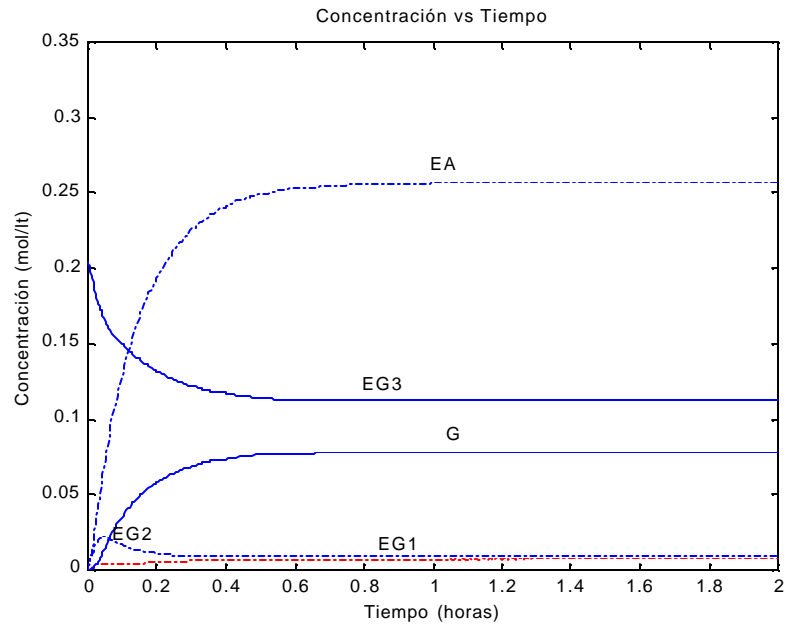


$$X = 66.42\% \quad [EG3] = 0.06866 \quad [EA] = 0.3862$$

De las gráficas podemos concluir que la producción de ester es proporcional a la concentración de metanol, aumenta al aumentar la concentración y disminuye cuando ella lo hace también.

### 3. Variación en la concentración del catalizador ácido.[H]

$$[H]/2 = 4.025$$

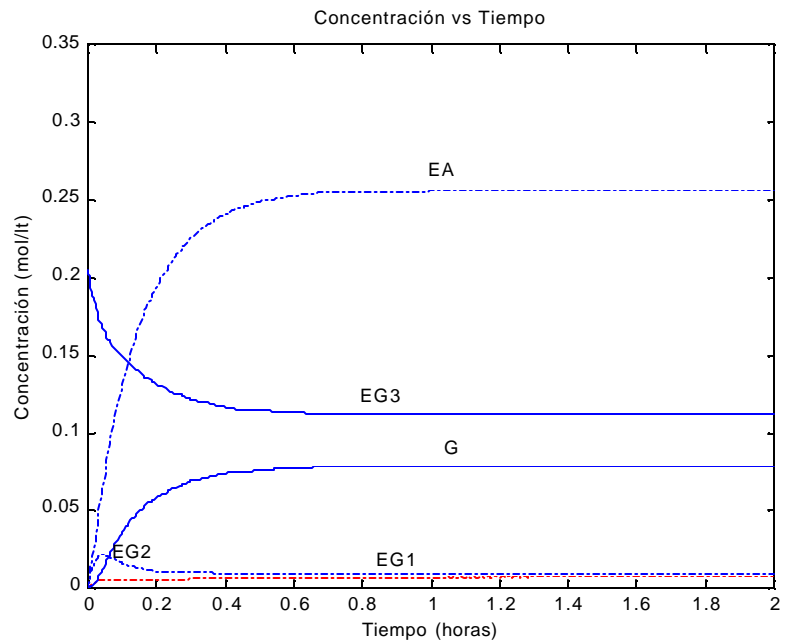


X= 45.52%

[EG3] = 0.1114

[EA] = 0.2562

[H] \*2 = 16.1



X= 45.52%

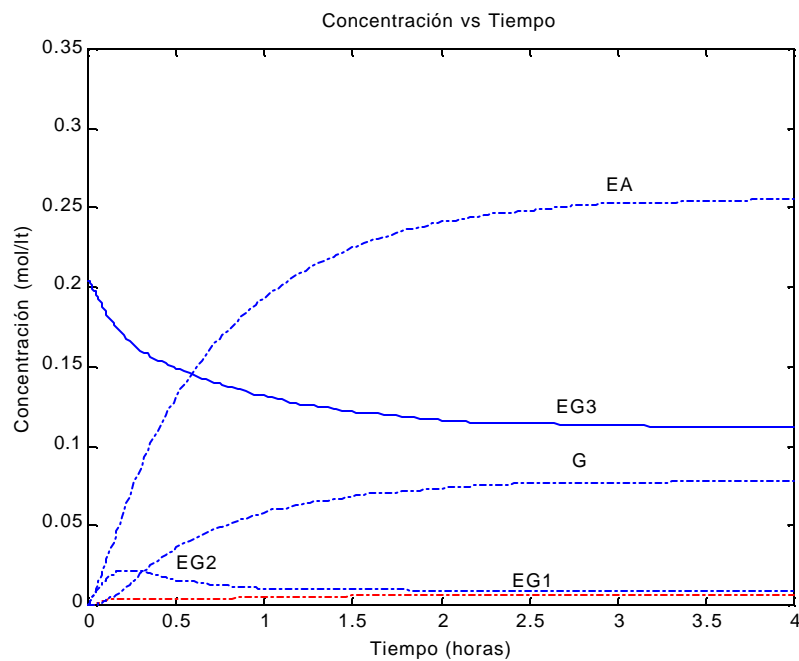
[EG3] = 0.1114

[EA] = 0.2562

De la variación en la concentración del catalizador podemos decir que si no existen cambios grandes en su concentración la velocidad de reacción no se ve afectada, y como vemos en algunos casos podríamos estar utilizando mas catalizador que el necesario como es el caso.

Que pasaría entonces se reducimos a una décima parte la concentración de catalizador,

$$[H]/10 = 0.805$$



$$X = 45.37\%$$

$$[EG3] = 0.1117$$

$$[EA] = 0.2554$$

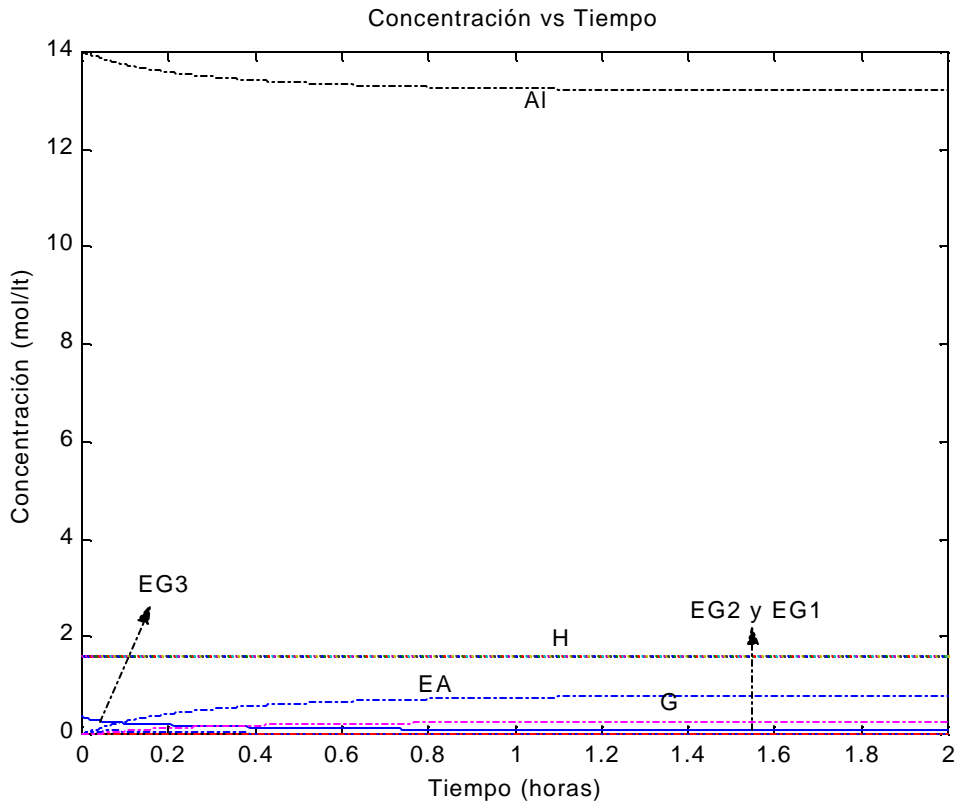
Vemos entonces que si la reducción es bastante grande, lo que más varía es el tiempo de residencia en el reactor, pues vemos que para alcanzar el equilibrio ya son necesarias 4 horas, mientras que inicialmente la reacción se daba en menos de 2 horas, la conversión y las concentraciones no varían significativamente.

En general, concluimos que la reacción se favorece a concentraciones iniciales bajas de triglicérido o altas de metanol; la concentración del catalizador solo influye en el tiempo de residencia en el reactor. De esta manera buscaremos entonces las mejores condiciones que nos iniciales para obtener una conversión de 77% aproximadamente y poder cumplir con las especificaciones del biodiesel.

Encontramos que se puede alcanzar una conversión de 78% si se trabaja con las siguientes condiciones iniciales. En la tabla también se especifican los resultados obtenidos

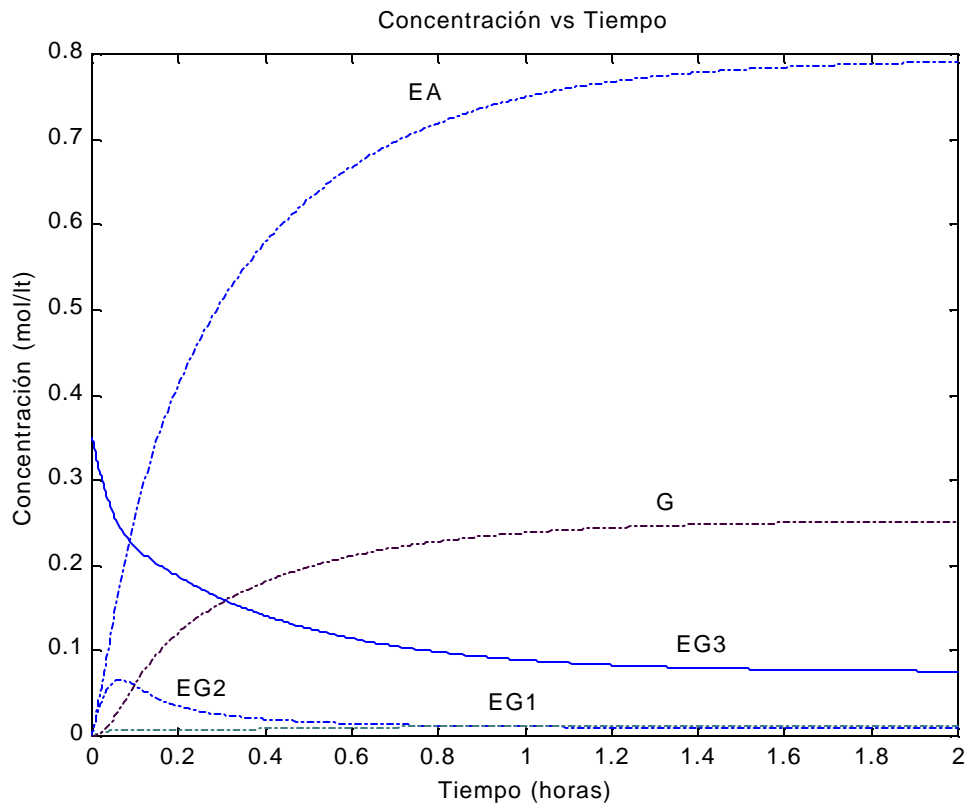
Sustancia	EG3	AI	H	EA	EG2	EG1	G
Concentración Inicial (mol/l)	0.35	14	1.6	0	0	0	0
Concentración final (mol/l)	0.076	13.2093	1.6	0.7907	0.0093	0.0127	0.252

A continuación se presenta la gráfica donde se puede observar el comportamiento de cada concentración a través del tiempo.



Como podemos observar de la gráfica la concentración de metanol es bastante grande, esto con el fin de obtener la conversión deseada. La concentración de ácido es la quinta parte de lo que se había determinado inicialmente esto gracias a que su concentración solo influye en el tiempo de residencia; además de debe aclarar que para estas condiciones un aumento en la concentración de ácido ya no afecta el tiempo de residencia mientras que una disminución de esta haría que se aumentara para alcanzar las concentraciones deseadas.

Para tener una mejor visualización del comportamiento de las concentraciones de las especies más importantes, las gráficas para el metanol y el ácido se omitirán.



Como vemos, cada una de las concentraciones corresponde al comportamiento esperado, la concentración de ester aumenta rápidamente ya que posee una velocidad mayor que las demás; la concentración del triglicérido disminuye pero no lo hace tan rápidamente como el diglicérido para el cual la concentración primero aumenta debido a que se está generando y luego disminuye ya que se consume en la formación de monoglicérido y ester. La concentración del monoglicérido aumenta levemente hasta llegar al equilibrio en donde podemos ver que esta es un poco mayor (aunque muy poco) que la del diglicérido, probablemente porque la velocidad de reacción de este es un poco menor que la del diglicérido.

Finalmente de los resultados obtenidos podemos calcular una conversión de:

$X = (1 - 0.076 / 0.35) * 100 = 78.28\%$ , que era lo que se buscaba para poder cumplir con las especificaciones requeridas. Ahora para suplir las necesidades de 8000 moles diarias de ester debemos decidir cual será el volumen del reactor, y aprovechando que el tiempo de residencia es tan pequeño si se puede operar 2 o 3 veces al día.

Para producir en una sola cochada las 8000 moles de ester se necesitaría un reactor con un volumen de 10117 l, esto implica un reactor muy grande y además solo para operar 2 horas diarias no se justificaría. Lo mejor sería para operar 2 veces el reactor, un volumen de 5200 l con el que obtendrían 4111.6 moles por batch de aceite transesterificado.

Para este volumen las moles iniciales que se deben cargar, al igual que la cantidad de benceno que se debe usar como ajuste de concentraciones se presentan en la siguiente tabla:

Condiciones iniciales de carga para un reactor de 5200 lt:

Sustancia	Concentración (mol/l)	Moles	Masa (Kg)	Densidad (Kg/l)	Volumen (l)
EG3	0.35	1820	1696.24	0.96	1766.9
Al	14	72800	2329.6	0.79	2948.9
H	1.6	8320	299.52	1.16*	258.2
B	0.49	2546.2	198.88	0.88	226
Total		85486.2	4524.24		5200

Ahora utilizando las concentraciones finales que se especificaron en la tabla de resultados, es posible determinar cada una de las corrientes a la salida del reactor, como se ilustra en la siguiente tabla:

Sustancia	Concentración (mol/l)	Moles	Masa (Kg)
EG3	0.076	395.2	368.33
Al	13.2093	68688.36	2198.03
H	1.6	8320	299.52
B	0.49	2546.2	198.88
EA	0.7907	4111.6	1282.83
EG2	0.0093	48.36	31.53
EG1	0.0127	66.04	24.7
G	0.252	1310.4	120.69
Total		81374.56	4524.24

Con las condiciones iniciales y los flujos a la salida del reactor procedemos a realizar los balances de materia nuevamente ya que las condiciones que se habían planteado no suplían las necesidades requeridas, por tanto vemos que ninguna de las relaciones tomadas para el reactor se cumplen, por lo que hay que descartarlas y trabajar con los nuevos flujos encontrados, las demás relaciones o especificaciones como son las de la corriente 2, para la solución de HCl 1.47 N, la de la corriente 9, de la solución de bicarbonato de sodio 1 N, y las especificaciones finales para el biodiesel como ester, como son 0.25% en peso de glicerina libre, 0.05% en peso de agua y 0.3% en peso de metanol se siguen cumpliendo sobre la base de producción de 100 ton/mes.



Realizando unas leves modificaciones sobre el algoritmo del programa que se había planteado, se obtienen los nuevos balances molares y másicos para el proceso. (el nuevo código del programa se da en el anexo 3)

Los resultados obtenidos para el balance molar en cada corriente por cochada son:

Tabla 1

Corriente	EG3	EG2	EG1	EA	G
1	0	0	0	0	0
2	0	0	0	0	0
3	0	0	0	0	0
4	1.820e+003	0	0	0	0
5	3.952e+002	4.8360e+001	6.6040e+001	4.1116e+003	1.3104e+003
6	0	0	0	0	0
7	0	0	0	0	1.2652e+003
8	3.952e+002	4.8360e+001	6.6040e+001	4.1116e+003	4.5241e+001
9	0	0	0	0	0
10	3.952e+002	4.8360e+001	6.6040e+001	4.1116e+003	4.5241e+001
11	0	0	0	0	0
12	3.952e+002	4.8360e+001	6.6040e+001	4.1116e+003	4.5241e+001
13	3.952e+002	4.8360e+001	6.6040e+001	4.1116e+003	4.5241e+001
14	0	0	0	0	0

Corriente	AL	H	B	H <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>
1	7.2800e+004	0	0	0	0
2	0	8320	0	2.9758e+005	0
3	7.2800e+004	8320	0	0	0
4	0	0	2.5462e+003	0	0
5	6.8688e+004	8320	2.5462e+003	0	0
6	0	0	0	2.9758e+005	0
7	6.8532e+004	0	0	0	0
8	1.5605e+002	8320	2.5462e+003	0	0
9	0	0	0	1.7527e+006	16640
10	1.5605e+002	8320	2.5462e+003	1.7527e+006	16640
11	0	8320	0	1.4898e+006	16640
12	1.5605e+002	0	2.5462e+003	2.6291e+005	0
13	1.5605e+002	0	0	4.6296e+001	0
14	0	0	2.5462e+003	2.6291e+005	0

Los balances másicos en kilogramos por corriente son:

Tabla 2

Corriente	EG3	EG2	EG1	EA	G
1	0	0	0	0	0
2	0	0	0	0	0
3	0	0	0	0	0
4	1.6962e+003	0	0	0	0
5	3.6833e+002	3.1531e+001	2.4699e+001	1.2828e+003	1.2069e+002
6	0	0	0	0	0
7	0	0	0	0	1.1652e+002
8	3.6833e+002	3.1531e+001	2.4699e+001	1.2828e+003	4.1667e+000
9	0	0	0	0	0

Corriente	EG3	EG2	EG1	EA	G
10	3.6833e+002	3.1531e+001	2.4699e+001	1.2828e+003	4.1667e+000
11	0	0	0	0	0
12	3.6833e+002	3.1531e+001	2.4699e+001	1.2828e+003	4.1667e+000
13	3.6833e+002	3.1531e+001	2.4699e+001	1.2828e+003	4.1667e+000
14	0	0	0	0	0

Corriente	AL	H	B	H <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>
1	2.3325e+003	0	0	0	0
2	0	3.0335e+002	0	5.3565e+003	0
3	2.3325e+003	3.0335e+002	0	0	0
4	0	0	1.9888e+002	0	0
5	2.2008e+003	3.0335e+002	1.9888e+002	0	0
6	0	0	0	5.3565e+003	0
7	2.1958e+003	0	0	0	0
8	5.0000e+000	3.0335e+002	1.9888e+002	0	0
9	0	0	0	3.1549e+004	1.7306e+003
10	5.0000e+000	3.0335e+002	1.9888e+002	3.1549e+004	1.7306e+003
11	0	3.0335e+002	0	2.6817e+004	1.7306e+003
12	5.0000e+000	0	1.9888e+002	4.7324e+003	0
13	5.0000e+000	0	0	8.3333e-001	0
14	0	0	1.9888e+002	4.7316e+003	0

Según los resultados obtenidos, la producción por cochada de biodiesel será de 1717.4 Kg, con lo que se tendrá una producción de 103.044 ton/mes.

Las especificaciones del biodiesel producido son las siguientes:

Sustancia	EG3	EG2	EG1	EA	G	AL	H <sub>2</sub> O
% en peso	21.44	1.83	1.43	74.69	0.24	0.29	0.048

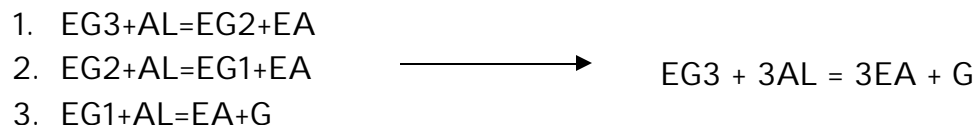
Esperamos que estas especificaciones sean suficientes para cumplir con las características que debe poseer un biodiesel como carburante, que se expusieron en el numeral 1.8 " Exigencias en cuanto a la calidad del producto".

#### **4.4 CALCULO DEL CALOR DE REACCIÓN**

Ya que un análisis termodinámico consta de las graficas de variación de entalpía de reacción, energía libre de Gibbs, y constante de equilibrio con la temperatura, nos limitaremos solo a realizar la gráfica de entalpía de reacción debido a que como se mencionó no fue posible determinar la energía libre de Gibbs de formación en fase líquida tanto para el triglicérido como para el ester.

También se debe aclarar que para sustancias como el mono y el diglicérido para las cuales no se tiene ninguna propiedad física como la temperatura de ebullición o la temperatura crítica solo se pudo calcular la capacidad calorífica y la entalpía de formación en fase gas, no estuvo a nuestro alcance la determinación del calor de vaporización de estas sustancias; por esta razón y además teniendo en cuenta que la producción y gasto de estas sustancias se realiza de una vez en el reactor

y el flujo molar de ellas al final es pequeño, se han aproximado las tres reacciones a una sola, la suma de las ellas, para realizar la gráfica de calor de reacción versus temperatura.

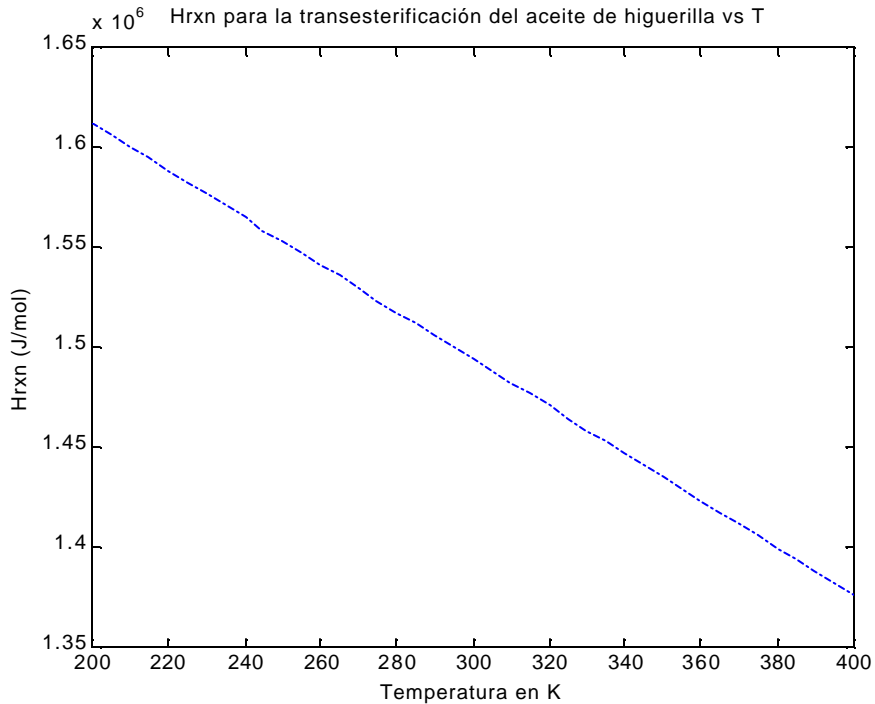


El cálculo se realizó con las siguientes propiedades termodinámicas, tomadas del numeral 1.10.1.

Propiedad	EG3	Al	EA	G
? $H_f^\circ$ (J/mol)	-2930964.68	-238400	-1004340.95	-668883
$C_p$ (J/mol K)	1885.1	83.56	637.9	150.3061

(el algoritmo del programa en Matlab se presenta en el anexo 4)

La gráfica obtenida en un rango de temperaturas de 200 a 400 K es.



De la gráfica podemos deducir que la reacción es endotérmica con un calor de reacción de 1490.2 KJ/mol de triglicérido a 30 °C; es decir se deben suministrar al reactor 1490.2 KJ por cada mol de triglicérido que reaccione.

Se debe aclarar que esto es solo una estimación para la cual se están asumiendo muchas cosas, tales una sola reacción, las propiedades no son valores reportados sino estimados por métodos, en lo que lo más seguro es que no se halla trabajado con moléculas tan grandes como el triglicérido o el ricinoleato de metilo. Esta aproximación solo se realizó con el objetivo de tener una base para el balance de energía en el reactor y el diseño del sistema de transferencia de calor.

#### 4.5 BALANCES DE ENERGIA

Estos se realizaran en base diagrama del proceso y a la siguiente tabla, donde se especifican los flujos molares necesarios para este balance.

Corriente	EG3	EG2	EG1	EA	G
1	0	0	0	0	0
2	0	0	0	0	0
3	0	0	0	0	0
4	1.820e+003	0	0	0	0
5	3.952e+002	4.8360e+001	6.6040e+001	4.1116e+003	1.3104e+003
6	0	0	0	0	0
7	0	0	0	0	1.2652e+003
8	3.952e+002	4.8360e+001	6.6040e+001	4.1116e+003	4.5241e+001
9	0	0	0	0	0
10	3.952e+002	4.8360e+001	6.6040e+001	4.1116e+003	4.5241e+001
11	0	0	0	0	0
12	3.952e+002	4.8360e+001	6.6040e+001	4.1116e+003	4.5241e+001
13	3.952e+002	4.8360e+001	6.6040e+001	4.1116e+003	4.5241e+001
14	0	0	0	0	0
15	0	0	0	0	0
16	0	0	0	0	0
17	3.952e+002	4.8360e+001	6.6040e+001	4.1116e+003	4.5241e+001
18	0	0	0	0	0

Corriente	AL	H	B	H <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>
1	7.2800e+004	0	0	0	0
2	0	8320	0	2.9758e+005	0
3	7.2800e+004	8320	0	0	0
4	0	0	2.5462e+003	0	0
5	6.8688e+004	8320	2.5462e+003	0	0
6	0	0	0	2.9758e+005	0
7	6.8532e+004	0	0	0	0
8	1.5605e+002	8320	2.5462e+003	0	0
9	0	0	0	1.7527e+006	16640
10	1.5605e+002	8320	2.5462e+003	1.7527e+006	16640
11	0	8320	0	1.4898e+006	16640
12	1.5605e+002	0	2.5462e+003	2.6291e+005	0
13	1.5605e+002	0	0	4.6296e+001	0
14	0	0	2.5462e+003	2.6291e+005	0
15	0	8320	0	0	0
16	7.2800e+004	8320	0	0	0
17	1.5605e+002	0	0	4.6296e+001	0
18	0	0	2.5462e+003	2.6291e+005	0



## BALANCE DE ENERGÍA EN EL REACTOR.

El balance de energía para un reactor batch es el mismo que se plantea para un sistema cerrado ya que no hay flujos de materia entrando o saliendo del sistema ( $F_{io} = F_i = 0$ ). Así, el cambio en la energía total del sistema,  $dE$ , es igual al flujo de calor hacia el sistema,  $dQ$ , menos el trabajo efectuado por el sistema sobre el entorno,  $dW$ . El balance de energía es:

$$dE = dQ - dW \quad (1)$$

diferenciando con respecto al tiempo obtenemos:

$$\frac{\partial E}{\partial t} = Q - W \quad (2)$$

La energía total del sistema es la suma de las diversas clases de energía como la cinética, potencial y energía interna; si hacemos caso omiso de la energía potencial y cinética, y sustituimos la energía en términos de la energía interna tendremos:

$$E = \sum N_i * E_i = \sum N_i * U_i = \sum N_i(H_i - P V_i) \quad (3)$$

donde el subíndice "i" se refiere a cada una de las especies presentes en el reactor.

Diferenciando E con respecto al tiempo y teniendo en cuenta que no hay cambios de presión ni de volumen en el reactor, tenemos:

$$\frac{\partial E}{\partial t} = \frac{\partial \sum N_i \cdot H_i}{\partial t} = \sum H_i \frac{dN_i}{dt} + \sum N_i \frac{dH_i}{dt} \quad (4)$$

Ahora, de la definición de entalpía,  $H_i(T) = H^\circ(T_r) + \int_{T_r}^T C_{pi} \cdot dT$ , tenemos:

$$\frac{dH_i}{dt} = C_{pi} \frac{dT}{dt} \quad (5)$$

Del balance molar para un reactor batch, podemos despejar  $dN_i/dt$ .

$$\frac{dN_i}{dt} = r_i V = -v_i r_A V \quad (6)$$

Reemplazando las ecuaciones 5 y 6 en la ecuación 2, y reemplazando el término del trabajo por el trabajo del fecha que es el único que se efectúa sobre el sistema, tenemos:

$$Q - W_s = \sum N_i C_{pi} \frac{dT}{dt} + \sum v_i H_i (-r_A V) \quad (7)$$

Finalmente, como operamos un reactor isotérmico la diferencial de temperatura con respecto al tiempo se convierte en cero, ahora reacomodando y sustituyendo  $Sv_i H_i = \Delta H_{rxn}$ , obtenemos la forma del balance de energía para un reactor batch isotérmico.

$$Q - Ws = \Delta H_{rxn}(-r_A V) \quad (8)$$

Ahora, si acoplamos esta ecuación con el balance de moles para el reactor batch:

$$N_{A0} \frac{dX}{dt} = -r_A V \quad (9)$$

Para un tiempo de 2 horas que será el tiempo de residencia y conocida la conversión final de diglicérido, podemos reemplazar:

$$N_{A0} \frac{X}{t} = -r_A V \quad (10)$$

en la ecuación 8 con el fin de despejar la cantidad de calor  $Q$  que se debe añadir al sistema para mantener una operación isotérmica.

$$Q = \frac{\Delta H_{rxn} N_{A0} X}{t} + Ws \quad (11)$$

Definiendo el término de trabajo (en J/s) como el producto entre la velocidad angular del agitador ( $\omega$ ), en revoluciones por minuto, y la potencia consumida por el mismo (P) en Watts, tenemos:

$$Ws = -\frac{\omega \cdot P}{60} \quad (12)$$

El signo negativo debido a que el trabajo se realiza sobre el sistema.

Reemplazando en la ecuación 11,

$$Q = \frac{\Delta H_{rxn} N_{A0} X}{t} - \frac{\omega \cdot P}{60} \quad (13)$$

Finalmente sustituyendo en la ecuación 13 las diferentes variables, obtenemos el calor que debe suministrar al sistema para mantener la operación isotérmica.

Calor de reacción a 30 °C,  $\Delta H_{rxn} = 1490200 \text{ J/mol}$

Moles iniciales de triglicérido,  $N_{A0} = 1820 \text{ mol}$

Conversión alcanzada,  $X = 0.7828$

Tiempo de residencia,  $t = 2 \text{ h} = 7200 \text{ s}$

Velocidad angular del agitador,  $\omega = 600 \text{ rpm}$

Potencia del agitador,  $P = 2 \text{ kW}$  por cada 1000 galones.

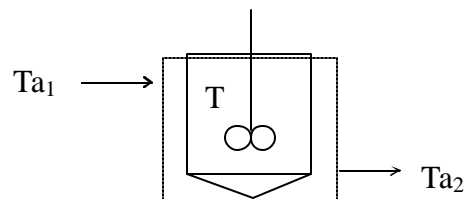
Para 5200 l, 1373.69 gal la potencia total es de 2747.4 W

$$Q = \frac{1490200 \cdot 1820 \cdot 0.7828}{7200} - \frac{600 \cdot 2747.4}{60}$$

$$Q = 267398.49 \text{ J/s} = 267.3985 \text{ KJ/s}$$

Determinado el calor a suministrar, calcularemos el flujo másico del fluido de calentamiento y el coeficiente de transferencia de calor, a partir del balance de energía en la chaqueta del reactor ( como lo hacen en la pag 439 de Fogler). Para ello se despreciará el término de calentamiento y se supondrá un estado estacionario.

“T” es la temperatura dentro del reactor (30 °C),  $T_{a1}$  y  $T_{a2}$  son las temperaturas de entrada y salida del agua (fluido que se utilizará para el calentamiento) en la chaqueta,  $m_a$  es el flujo másico de agua, U coeficiente global de transferencia de calor, A área de transferencia.



$$\left[ \begin{array}{c} \text{tasa de} \\ \text{entrada de} \\ \text{energía} \\ \text{por flujo} \end{array} \right] - \left[ \begin{array}{c} \text{tasa de} \\ \text{salida} \\ \text{deenergía} \\ \text{por flujo} \end{array} \right] - \left[ \begin{array}{c} \text{rapidez de} \\ \text{transferen} \\ \text{cia} \\ \text{decalor del} \\ \text{intercambiador} \\ \text{al reactor} \end{array} \right] = 0$$

$$m_a C_{pa} (T_{a1} - T_R) - m_a C_{pa} (T_{a2} - T_R) - \frac{UA(T_{a1} - T_{a2})}{\ln(T - T_{a1}) / (T - T_{a2})} = 0 \quad (14)$$

$C_{pa}$  es la capacidad calorífica del agua y  $T_R$  es la temperatura de referencia.

Simplificando, tenemos:

$$Q = m_a C_{pa} (T_{a1} - T_{a2}) = \frac{UA(T_{a1} - T_{a2})}{\ln(T - T_{a1}) / (T - T_{a2})} \quad (15)$$

Si contamos con agua a 80°C y suponemos que a la salida su temperatura es de 78 °C, es decir el flujo de agua es bastante grande, podremos determinar el flujo másico de ella y el coeficiente de transferencia de calor.

- Flujo másico de Agua

La capacidad calorífica del agua líquida es de 4.1868 J/g, y despejando y reemplazando los valores calculados anteriormente en la ecuación 15, tenemos.

$$m_a = \frac{Q}{C_{pa} \cdot (T_{a1} - T_{a2})} \quad (16)$$

$$m_a = \frac{267398.49 \text{ J / s}}{4.1868 \text{ J / g} \cdot (80 - 78)}$$

$$m_a = 31933.52 \text{ g/s} = 31.9 \text{ kg/s}$$

- Coeficiente global de transferencia de calor

Despejando de la ecuación 15 y reemplazando, obtenemos.

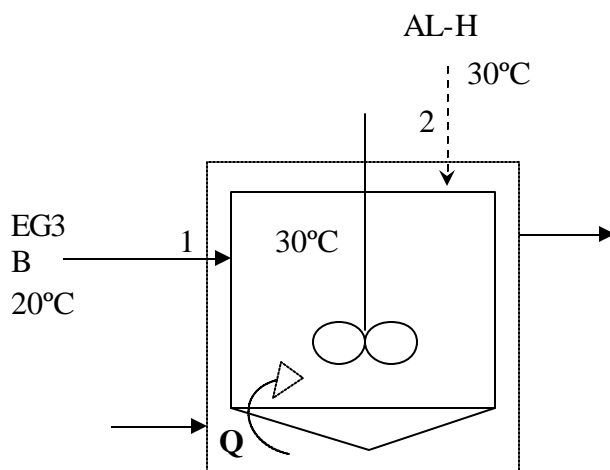
$$UA = \frac{Q \cdot \ln(T - T_{a1}) / (T - T_{a2})}{(T_{a1} - T_{a2})} \quad (17)$$

$$UA = \frac{267398.49 \text{ J/s} \cdot \ln(30 - 80)/(30 - 78)}{(80 - 78) \text{ } ^\circ\text{C}}$$

$$UA = 5457.87 \text{ W/}^\circ\text{C}$$

Adicional al calor que se debe suministrar al reactor para mantenerlo a 30 °C durante la reacción, también se debe tener en cuenta un calentamiento inicial de las materias primas en el momento en que se cargan al reactor, es decir, se necesita un tiempo adicional para alcanzar las condiciones de operación (30 °C). Ya que se cuenta con el mismo sistema de transferencia de calor, la chaqueta del reactor, se necesitaría entonces para efectuar el cálculo las condiciones, es decir las temperaturas, a las que se cargan las materias primas al reactor.

Primero se cargaría el benceno con el triglicérido a temperatura ambiente, 20°C, y se calentarían hasta 30°C, luego se adicionaría la mezcla metanol-ácido a esta misma temperatura para dar inicio a la reacción.



El calor que debe adicionarse a el benceno y el triglicérido para elevar su temperatura a 30°C es :

$$Q = m_{4B} * C_{pB} * (30-20) + m_{4EG3} * C_{pEG3} * (30-20) \quad (18)$$

Y si el calor proporcionado por el agua según la ecuación 16 es 267398.49 J/s, el tiempo que se requiere para el calentamiento de estos reactivos será:

$$t = [m_{4B} * C_{pB} * (30-20) + m_{4EG3} * C_{pEG3} * (30-20)] / 267398.49 \quad (19)$$

Para realizar los cálculos, se tomarán los flujos máxicos del balance, presentados en la tabla 2, y se utilizarán las siguientes capacidades caloríficas (tomadas de los numerales 1.10.1 y 1.10.2).

Tabla 3, Capacidades caloríficas

Sustancia	Cp (J/mol*K)	Cp (J/g*K)
H <sub>2</sub> O	75.3624	4.1868
B	144	1.843
EG3	1885.1	2.02
EG2	1298.4	1.99
EG1	772.5	2.065
EA	637	2.042
AI	79.5	2.48
G	150.3061	1.632
HCl	44.3	1.215
HCl (gas)	$30.67 - 7.201e-3 * T + 1.246e-5 * T^2 - 3.898e-9 * T^3$	$0.8412 - 1.975e-4 * T + 3.417e-7 * T^2 - 1.069e-10 * T^3$

$$? H_{V_{HCl}} (20^{\circ}C) = 9515.12 \text{ J/mol} = 260.97 \text{ J/g}$$

$$? H_{V_{HCl}} (50^{\circ}C) = 3027.75 \text{ J/mol} = 83.04 \text{ J/g}$$

$$? H_{V_{\text{agua}}} (100^{\circ}C) = 2257 \text{ J/g}$$

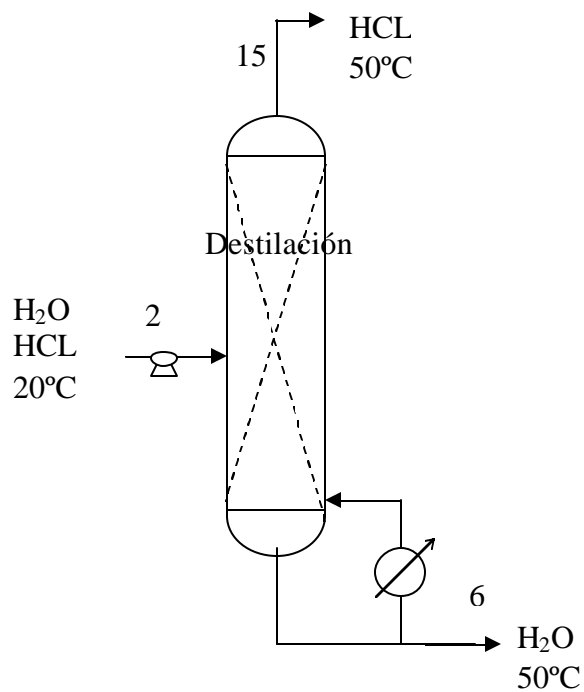
$$? H_{V_B} (100^{\circ}C) = 29430.48 \text{ J/mol} = 376.78 \text{ J/g}$$

Reemplazando en la ecuación 19,  $t = 142 \text{ s} = 2.36 \text{ min}$ , es decir se debe esperar 2.36 min después de cargados los reactivos de la corriente 4 para adicionar la mezcla metanol-catalizador.

## SECCION DE ACONDICIONAMIENTO

### *Torre de destilación.*

En esta parte se destila la solución de HCl a  $50^{\circ}C$ , la alimentación a la torre consta de una solución de HCl 1.47 N a  $20^{\circ}C$  y se espera obtener como destilado los vapores de HCl, los fondos estarán conformados de agua.



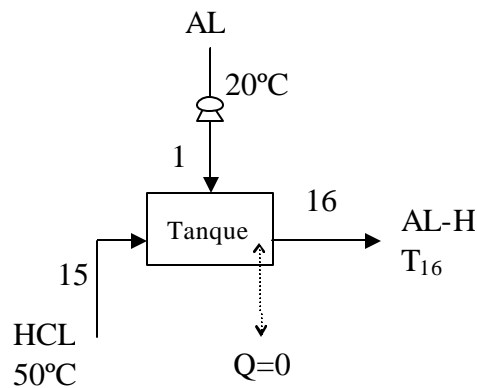
Efectuando un balance de energía, la cantidad de calor que debe suministrarse a la torre debe ser de:

$$Q = m_{2\text{agua}} * C_{\text{pagua}} * (T_6 - T_2) + m_{2\text{H}} * H_v(T_2) + m_{2\text{H}} * C_{\text{pH(gas)}} * (T_{15} - T_2) \quad (20)$$

Reemplazando en la ecuación anterior,  $Q = 759330744.3 \text{ J} = 759330.7 \text{ KJ}$ ; energía que debe ser suministrada a la torre de separación por batch.

### Absorbedor

En esta unidad se reciben los vapores de HCl destilado sobre el metanol, realizando un balance energético para operación adiabática, se pretende determinar la temperatura de la corriente de salida (flujo 16).



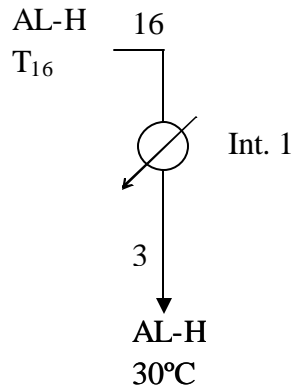
$$\text{Balance: } m_{15\text{H}} * (? H_{v\text{H}}(T_{15}) + C_{\text{pH}} * (T_{15} - T_{16})) = m_{1\text{Al}} * C_{\text{pAl}} * (T_{16} - T_1) \quad (21)$$

$$m_{15\text{H}} = m_{2\text{H}}$$

Resolviendo la ecuación anterior, la temperatura a la salida del absorbedor es de 25.89 °C ( $T_{16}$ ), como aún esta mezcla no se encuentra a la temperatura de

reacción para ser cargada, se debe pasar a través de un intercambiador de calor que suministre la energía restante para elevar la temperatura a 30 °C.

*Intercambiador de calor 1*



En este balance de energía, se pretende encontrar la cantidad de calor que debe adicionarse a la mezcla alcohol catalizador antes de entrar en el reactor:

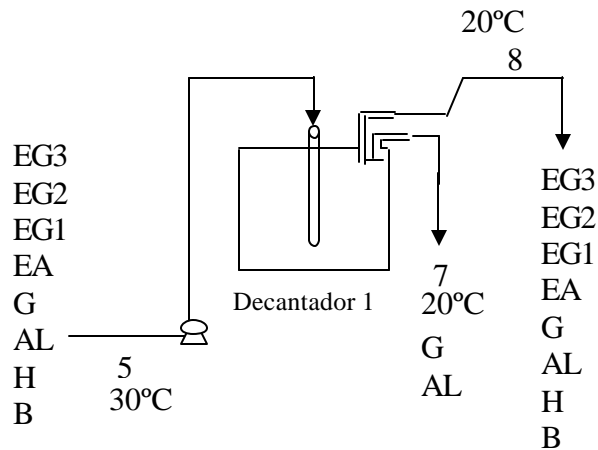
$$Q = m_{16H} \cdot C_{pH} \cdot (T_3 - T_{16}) + m_{16Al} \cdot C_{pAl} \cdot (T_3 - T_{16}) \quad (21)$$

Entonces, resolviendo tenemos:  $Q = 25289515.75 \text{ J} = 25289.5 \text{ KJ}$ .

Dado que el balance energético para el reactor ya se realizó, se continuará con la sección de separación.

## SEPARACIÓN

### Decantador 1



Como se muestra en el dibujo, el flujo de entrada al decantador viene a 30°C y sale a temperatura ambiente 20°C, dado que el tiempo de residencia en esta sección es largo se espera que el intercambio de calor se realice con el medio.

El calor que se disipa en esta unidad, teniendo en cuenta que  $T_7 = T_8$ , es:

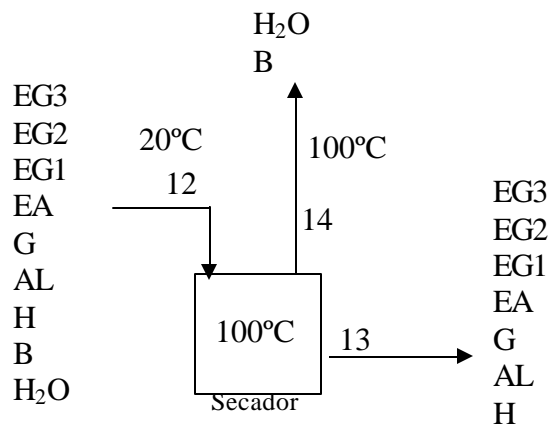
$$Q = (T_5 - T_7) * (m_{5G} * C_{pG} + m_{5AL} * C_{pAL} + m_{5B} * C_{pB} + m_{5EA} * C_{pEA} + m_{5H} * C_{pH} + m_{5EG1} * C_{pEG1} + m_{5EG2} * C_{pEG2} + m_{5EG3} * C_{pEG3}) \quad (22)$$

$$Q = 98672.37 \text{ KJ}$$

El funcionamiento del tanque de lavado y el segundo decantador se realiza isotérmicamente a 20°C (temperatura ambiente) por lo que no se consideran

pérdidas de calor con el medio y el único trabajo que se podría considerar sería el del agitador del tanque de lavado, pero considerando que la velocidad de agitación debe ser pequeña para evitar una emulsificación este trabajo se vuelve insignificante.

### Secador



En esta unidad se evaporará el benceno utilizado como solvente y el agua remanente luego de la segunda decantación. La operación se dará a 100°C, temperatura elegida ya que es el punto saturación del agua a 1 atm y se encuentra por encima del punto de ebullición del benceno a las mismas condiciones (80°C), por lo que se debe adicionar calor al sistema. El balance para el cálculo del calor simplificado, ya que  $T_{13} = T_{14}$ , se da a continuación:

$$Q = (T_{13}-T_{12}) * (m_{12EG3} * C_{pEG3} + m_{12EG2} * C_{pEG2} + m_{12EG1} * C_{pEG1} + m_{12G} * C_{pG} + m_{12Al} * C_{pAl} + m_{12EA} * C_{pEA} + m_{12B} * C_{pB} + m_{12agua} * C_{pagua}) + m_{12B} * HV_B(T_{13}) + m_{14agua} * HV_{agua}(T_{13}) \quad (23)$$

$$Q = 12648059.3 \text{ KJ.}$$

Terminado el secado, ambas corrientes efluentes se deben pasar por intercambiadores para reducir su temperatura nuevamente a la temperatura ambiente, como se ve en el dibujo anterior, y así poder almacenar el producto para su distribución.

### *Intercambiador de calor 2*

Balance de calor para determinar la cantidad de energía a extraerse:

$$Q = (T_{14} - T_{18}) * (m_{14\text{agua}} * (C_{\text{pagua}} + H_{\text{vagua}}(T_{14})) + m_{14\text{B}} * (C_{\text{pB}} + H_{\text{vB}}(T_{14}))) \quad (24)$$

$$Q = 12368040 \text{ KJ}$$

### *Intercambiador de calor 3*

La cantidad de energía que debe retirarse es:

$$Q = (T_{13} - T_{17}) * (m_{13\text{EG3}} * C_{\text{pEG3}} + m_{13\text{EG2}} * C_{\text{pEG2}} + m_{13\text{EG1}} * C_{\text{pEG1}} + m_{13\text{G}} * C_{\text{pG}} + m_{13\text{AI}} * C_{\text{pAI}} + m_{13\text{EA}} * C_{\text{pEA}} + m_{13\text{agua}} * C_{\text{pagua}}) \quad (25)$$

$$Q = 279996.9 \text{ KJ}$$

## 5. PREDISEÑO MECÁNICO

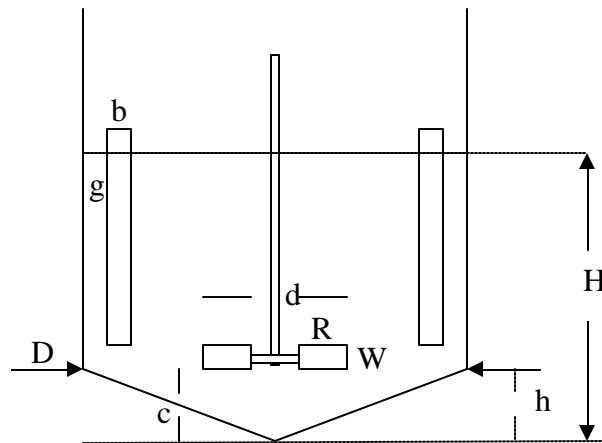
Para el diseño de un tanque de reacción agitado se dispone de un gran número de lecciones sobre el tipo y localización del agitador, las proporciones del tanque, el número y dimensiones de las placas deflectoras, etc. Cada una de estas decisiones afectan a la velocidad de circulación del líquido, los modelos de velocidad y el consumo de potencia.

Las proporciones del tanque varían bastante dependiendo de la naturaleza del problema de agitación. Sin embargo, en muchas situaciones se utiliza un diseño estandarizado. Por ejemplo generalmente el fondo del tanque es redondeado y no plano, con el fin de eliminar los espacios muertos o regiones en las que no penetran las corrientes de fluido. La altura del líquido es aproximadamente igual al diámetro del tanque.

Para nuestro caso el fondo del reactor será cónico con el fin de permitir retirar fácilmente los fondos ya que se trata de sustancias viscosas. El ángulo del cono no deberá ser mayor de  $60^\circ$  respecto a la horizontal (diámetro del cono), Al ángulo que se tomará es de  $20^\circ$  para permitir un deslizamiento rápido del contenido del reactor sin que el cono sea demasiado grande para interrumpir las corrientes generadas por la agitación.

## 5.1 DIMENSIONAMIENTO DEL REACTOR

Para un tiempo de residencia establecido de 2 horas el volumen óptimo de reacción determinadino es de 5200 lt; a partir de este volumen se determinan las dimensiones principales del reactor (altura y diámetro) y mediante el uso de relaciones estandarizadas para dimensionamiento de recipientes agitados, las demás dimensiones. Estas relaciones afectan a la velocidad de circulación del líquido, los modelos de velocidad y el consumo de potencia.



$D$  : Diámetro del tanque

$H$  : Altura de líquido

$b$  : Ancho de los baffles

$g$  : Distancia entre la pared del tanque y el baffle

$c$  : Altura desde el fondo del tanque hasta la base de las paletas

$W$  : Ancho de las paletas

$R$  : Altura de las paletas

$d$  : Diámetro del agitador incluyendo las paletas

$T$  : Diámetro del acoplamiento a la válvula de vaciado

Relaciones críticas:

$$H = D$$

$$d = D/3$$

$$c = d$$

$$W = D/5$$

$$R = D/4$$

$$b = D/12$$

$$g = b/10$$

El volumen de líquido reaccionante está distribuido en dos secciones del reactor, una de geometría cilíndrica y otra cónica: Para determinar H es necesario relacionar V (volumen de reacción) con H según la ecuación de volumen que proporciona la geometría:

$$V_{cilindro} = \mathbf{p} \frac{D^2}{4} (H - h)$$

Donde h es la altura del cono y está expresada en función del diámetro (D) como:

$$V_{cono} = \frac{\mathbf{p}}{12} D^2 h$$

$$h = \frac{D}{2} \mathbf{Tana}$$

El volumen de reacción es entonces:

$$V = V_{cilindro} + V_{cono} = \mathbf{p} \frac{D^2}{4} (H - h) + \frac{\mathbf{p}}{12} D^2 h$$

$$\text{Con } V = 5200 \text{ It} = 5.2 \text{ m}^3$$

Se reemplaza en la ecuación anterior  $H = D$  utilizando las relaciones críticas y luego se despeja  $H$ , obteniéndose el valor de este.

$$V = \rho \left[ \frac{H^3}{4} - \frac{H^3}{8} \text{Tana} + \frac{\text{Tana}}{12} \right]$$

El valor de  $H$  obtenido es 2.06 m, y aplicando las relaciones:

$$H = 2.06 \text{ m}$$

$$D = 2.06 \text{ m}$$

$$b = 0.1717 \text{ m}$$

$$g = 0.01717 \text{ m}$$

$$d = 0.6867 \text{ m}$$

$$c = 0.6867 \text{ m}$$

$$W = 0.13734 \text{ m}$$

$$R = 0.171675 \text{ m}$$

El volumen del reactor debe considerarse como mayor que el volumen líquido reaccionante para permitir un espacio libre dentro del reactor y un volumen máximo de líquido dentro del mismo. Para esto se sobredimensiona la altura del reactor por un factor del 25 %.

$$\text{La altura del reactor es entonces: } H_r = 2.06 \text{ m} + 0.25 * 2.06 \text{ m}$$

$$H_r = 2.575 \text{ m}$$

$$\text{El volumen del reactor es entonces: } V = 7.749 \text{ m}^3$$

## 5.2 MATERIAL DE CONTRUCCIÓN

Además de considerar la resistencia a la corrosión, un metal para reactores debe ser seleccionado para permitir los más altos esfuerzos por unidad de costo.

Los materiales juegan un papel importante en la utilidad de un equipo. En muchos casos, los diseñadores sólo incorporan los requerimientos mínimos. Estos diseñadores se basan en los esfuerzos y algunas veces incorporan la influencia de la corrosión, la cual es presentada sólo para determinados ambientes de operación que son de origen químico.

La corrosión es un factor importante para muchos procesos que involucran alta temperatura, ya que en estos se presenta combustión en la cual se presenta liberación de subproductos corrosivos, tales como  $\text{SO}_2$  o gases halógenos. Otras aplicaciones como en la petroquímica, donde se presentan rupturas de moléculas de hidrocarburos y llega a liberarse carbono e hidrógeno altamente activado o especies corrosivas como  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{S}$  las cuales pueden resultar en serias formas de ataque corrosivo.

El material seleccionado para el reactor en estudio debe entonces cumplir con las condiciones nombradas anteriormente, ya que la reacción involucra ruptura de moléculas grandes de hidrocarburo y un catalizador ácido (halogenado). El material recomendado debe ser una aleación de acero inoxidable no muy costoso, por tanto se ha escogido un aleación resistente pero con un relativo bajo contenido en Cr y Ni y sin Ti o Nb.

El material seleccionado es Aleación de acero inoxidable ASTM A240 304 con una composición nominal de 18 % Cr y 8 % Ni.

### **5.3 CORROSIÓN PERMISIBLE**

Aunque los usos de los recipientes agitados varían, en promedio un material es seleccionado para que no tenga una corrosión mayor que 0.010 a 0.015 in por año (0.25 - 0.36 mm por año). Para un reactor con vida de 10 años la corrosión permisible es de 1/8 in.

En algunos sistemas es más barato aceptar más corrosión si se espera una corrosión uniforme, que escoger una aleación más costosa. Usualmente cuando el valor permisible excede ¼ in indica que el metal es fuertemente resistente.

Debido a las muchas variables desconocidas asociadas con corrosión, un mínimo permisible de 1/8 in es especificado para acero al carbón y aleaciones bajas de acero cuando es obvio que no existen problemas de corrosión o erosión. Para aleaciones altas de acero como el acero inoxidable, un mínimo de 1/32 in es usualmente tomado.

## 5.4 ESPESOR DE PARED DEL REACTOR

Normalmente los recipientes de importancia como los reactores son diseñados para cumplir no sólo con un código sino también con especificaciones suplementarias que se consideran importantes para un servicio en particular.

En los Estados Unidos la American Society of Mechanical Engineering ha establecido un código para el diseño y fabricación de recipientes de presión. Similares organizaciones en Europa han establecido códigos. Tales códigos dan los estándares mínimos.

Las ecuaciones para calcular el espesor del recipiente son dadas en la Sección VIII, Div. 1 ASME Boiler and Pressure Vessel Code, New York, 1974. (Chemical Reactor Design for Process Plants. Volume Two, James R. Homes, Appendix B page 189 )

Para el caso del reactor de interés para el proyecto, son necesarias las ecuaciones para geometría cilíndrica y cónica.

Geometría cilíndrica:

$$t = \frac{PR}{SE - 0.6P} \quad \begin{array}{l} t \leq R/2 \\ P \leq 0.385SE \end{array}$$

$$t = R \left( \frac{SE + P}{SE - P} \right)^{1/2} - R \quad \begin{array}{l} t > R/2 \\ P > 0.385SE \end{array}$$

Geometría cónica:

$$t = \frac{PD}{2 \cos \alpha (SE - 0.6P)} \quad \alpha \leq 30^\circ$$

Donde

t: Es el espesor mínimo (in) sin incluir la corrosión permisible

P: Es la presión de diseño (psi),

R: Es el radio interno antes de ser incluida la corrosión (in)

S: Es el valor máximo de esfuerzo permitido (psi) del cual se dan sus valores típicos en el código

E: Es la eficiencia del ensamblaje (E = 1 para soldadura doble si es completamente radiográfica, E = 0.85 si es examinada en algunos lugares y E=0.7 si no es radiográfica)

D: Es el diámetro de la cabeza del cono.

$\alpha$ : Es  $\frac{1}{2}$  del ángulo comprendido entre el cono y la línea central de la cabeza.

Para aleaciones de acero inoxidable de alta resistencia a la corrosión de designación ASTM A240 304 18Cr-8Ni, se tiene de la Tabla B.2 (Chemical Reactor Design for Process Plants. Volume Two, James R. Homes, Appendix B page 190)

$$S = 18.7 \text{ psi}$$

$$E = 1$$

$$R = 1.03 \text{ m} = 40.55 \text{ in}$$

$$P = 1 \text{ atm} = 14.7 \text{ psi}$$

$$t \leq R/2$$

Aplicando las ecuaciones anteriores:

El espesor del cono es  $t_{\text{cono}} = 1.4589 \text{ in} = 3.7056 \text{ cm}$

El espesor del cilindro es  $t_{\text{cilindro}} = 1.4367 \text{ in} = 3.6493 \text{ cm}$

Incluyendo corrosión (1/32 in para aleaciones de acero inoxidable) el espesor final es:

$t_{\text{cono}} = 1.4902 \text{ in} = 3.7849 \text{ cm}$

$t_{\text{cilindro}} = 1.46795 \text{ in} = 3.7286 \text{ cm}$

## 5.5 SISTEMA DE TRANSFERENCIA DE CALOR

Un sistema adecuado de transferencia de calor para mantener un reactor en operación isotérmica es un enchaquetamiento por el cual el fluido de servicio se dispersa a través de toda la superficie de transferencia, ya que lo ideal es que la temperatura sea la misma en todo el recipiente.

De los balance de energía se tiene que para mantener el reactor a las condiciones de temperatura deseadas, debe mantenerse un flujo constante de agua de 31933.53 gr por segundo igual a  $0.0319 \text{ m}^3$  (32 lt) por segundo, es decir, en un instante de tiempo deben existir 32 lt de agua en todo el enchaquetamiento.

Para este volumen de agua se determina el diámetro de salida y entrada de fluido de servicio al enchaquetamiento.

Considerando la velocidad de circulación de agua mayor a la mínima establecida para que haya sedimentación en tuberías (0.6 m/s), la velocidad tomada es entonces de 1 m/s.

El diámetro de la tubería de entrada y salida son definidos por:

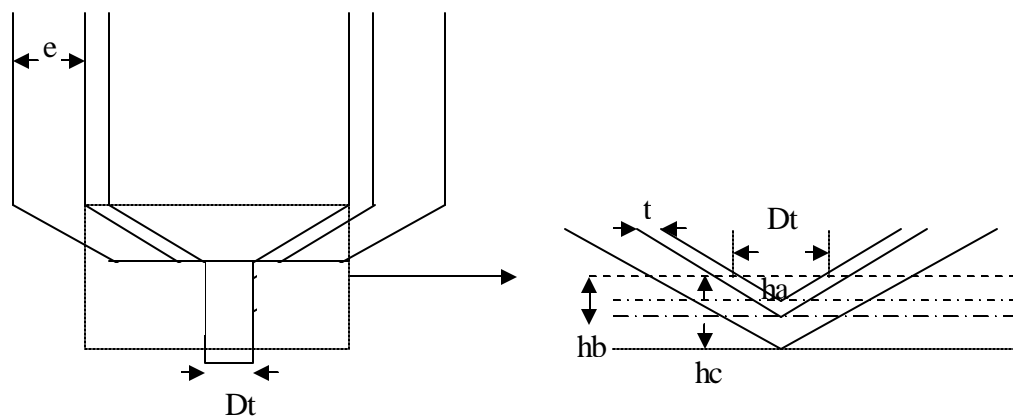
$$Q = v \rho \frac{D^2}{4}$$

$$Q = 0.032 \text{ m}^3$$

$$v = 1 \text{ m/s}$$

$$Dt = 0.195 \text{ m} \cong 8 \text{ in}$$

Si es necesario que el enchaquetamiento aloje 30 lt de agua en un instante, este debe poseer un espaciado respecto al recipiente de reacción, el cual se determina a partir del volumen conocido de alojamiento de las ecuaciones proporcionadas por la geometría para el siguiente gráfico:



$$ha = \frac{Dt}{2} \text{Tan} \alpha$$

$$hb = \frac{(Dt + 2t)}{2} \text{Tan} \alpha$$

$$hc = e \text{Tan} \alpha + hb$$

El volumen de enchaquetamiento está definido por:

$V_0$  : Volumen del cono que forma el enchaquetamiento y cuya base es el cilindro que incluye tanto el reactor como su espesor y además el espaciado del enchaquetamiento. Está definido por:

$$V_0 = \frac{P}{12} (2e + 2t + D)^2 (h + (hb - ha) + (hc - hb - ha))$$

$V_1$  : Es el volumen del cono formado desde el corte efectuado al cono principal ( $V_0$ ) para acoplar la tubería. La base del cono es el diámetro de la tubería ( $Dt$ ) incluyendo el espesor de la pared del reactor ( $t$ ) y el espaciado del enchaquetamiento. Se expresa como:

$$V_1 = \frac{P}{12} \left( 2e + 2 \frac{hb}{\text{Tan} \alpha} \right)^2 (hc)$$

$V_2$  : Es el volumen del cono formado por el espesor del reactor y su base está formada por el diámetro del reactor y por el espesor del mismo.

$$V_2 = \frac{\mathbf{p}}{12}(D + 2t)^2(h + (hb - ha))$$

$V_3$  : Es el volumen del cono formado desde el corte efectuado para acoplar la tubería pero a diferencia de  $V_1$  no incluye el espaciado del enchaquetamiento en su base, la cual sólo está conformada por el diámetro de la tubería ( $Dt$ ) y el espesor del reactor ( $t$ ).

$V_{cil}$  : El el volumen de enchaquetamiento que se encuentra en la sección cilíndrica, y se expresa por:

$$V_{cil} = \frac{\mathbf{p}}{4}((D + 2t + 2e)^2 - (D + 2t)^2)L$$

En este caso  $t$  es el espesor del reactor en la parte cilíndrica y  $L$  es la altura máxima que puede alcanzar el líquido, es decir, es la altura hasta donde llega el enchaquetamiento

La altura máxima de líquido se define como la altura de las placas deflectoras ( $H+12.5\%H$ ).  $L$  es entonces  $H+0.125*H - h$ .

$$L = 2.3175 - (2.06/2)*\text{Tan } 20$$

$$L = 1.9426 \text{ m}$$

El volumen de enchaquetamiento es entonces:

$$V_{\text{chaqueta}} = V_{\text{cil}} + V_0 - V_1 - V_2 + V_3$$

$$D = 2.06 \text{ m}$$

$$h_a = 0.01618 \text{ m}$$

$$h_b = 0.0306 \text{ m}$$

$$V = 0.03 \text{ m}^3$$

$$V_2 = 0.4664 \text{ m}^3$$

$$V_3 = 0.0002265 \text{ m}^3$$

Reemplazando los valores en la ecuación anterior, se obtiene un polinomio de segundo grado del cual la raíz real es el valor de "e".

El valor de "e" obtenido es 0.004 m

Es decir que se tiene un diámetro de enchaquetamiento de 2.14 m

## 5.6 SISTEMA DE AGITACIÓN

Los líquidos se agitan con más frecuencia en tanques o recipientes, generalmente de forma cilíndrica y provistos de un eje vertical. La parte superior del recipiente puede estar abierta al aire o cerrada. Las proporciones del tanque varían bastante dependiendo de la naturaleza del problema de agitación, en este caso la finalidad es proporcionar mayor contacto entre el catalizador ácido, el metanol y el

triglicérico, además de permitir la transferencia de calor entre el líquido y el enchaquetamiento.

Se escogió un agitador con rodete tipo turbina ya que son eficaces para un amplio intervalo de viscosidades. Cerca del rodete hay una zona de corrientes rápidas, elevada turbulencia e intenso rozamiento. Las corrientes principales son radiales y tangenciales. Los componentes tangenciales inducen a la formación de vórtices y remolinos, que deben ser destruidos por placas deflectoras. El número de placas deflectoras es generalmente 4; el número de palas del agitador varía entre 4 y 16, pero generalmente es de 6 u 8, tomaremos 6 palas.

## **5.7 COMPLEMENTOS**

### **5.7.1 Ubicación del equipo**

El reactor no presenta restricciones sobre su ubicación en la planta, se ubicará con los mismos cuidados que requiere cualquier equipo. En la planta el reactor debe seguir la zona de acondicionamiento de reactivos y posterior a él se deben ubicar los equipos correspondientes para la separación. La sección del reactor debe ser un recinto amplio, aireado y de fácil acceso para carros de carga medianos, debe estar techada al igual que la de separación. Una mejor perspectiva de la ubicación del equipo se presenta en el bosquejo de la planta presentado en el anexo 5.

### 5.7.2 Accesorios

El reactor debe de poseer cierto tipo de accesorios que son de vital importancia para su correcto funcionamiento entre los cuales tenemos:

- Dos tuberías de alimentación, por una debe ingresar la mezcla benceno-triglicérido y por la otra la mezcla metanol-HCl.

El diámetro de estas tuberías depende del flujo de cada alimentación que se desee para un tiempo determinado.

Se espera que el cargue de materia prima al reactor se lleve 45 minutos; se alimentan por la corriente "cuatro" 198.88 Kg de benceno y 1696.24 Kg de triglicérido, lo cual corresponde a un volumen de 1.9929m<sup>3</sup> de alimentación total en "cuatro"; por la corriente "tres" se alimentan 2332.515 Kg de metanol y 303.34 Kg de HCl correspondientes a un volumen total de alimentación "tres" de 3.214m<sup>3</sup>

Para cada corriente se determina en función del volumen de ingreso por unidad de tiempo el diámetro según:

$$V/t = v \frac{\pi}{4} D_n^2$$

Donde  $v$  es la velocidad necesaria para alimentar 10000 lt de fluido en 1.5 h por una tubería 0.05 m de diámetro, valor establecido como común para el

cargue y descargue de un reactor según el artículo "Troublefree Reaction Scaleup" Chemical Engineering January 2002 autor Doble Mukesh.

$$v = 848.89 \text{ m/s}$$

Entonces el diámetro para alimentar la corriente "cuatro" es 0.063 m aproximadamente 2.5 in y el diámetro para la corriente "tres" es 0.08m aproximadamente 3 in.

- Una tubería de evacuación de producto. Se estima un tiempo de desacargue del reactor de 1 hora para un volumen de reacción de  $5.2\text{m}^3$ . El diámetro de la tubería de descargue es 0.088 m apriximadamente 3.5 in
  
- Motor de 600 rpm y 2 KW de potencia por cada 1000 galones de mezcla.
  
- Reductor de velocidad acoplado al motor
  
- Medidor de presión
  
- Medidor de temperatura
  
- Válvula de seguridad sobre la tapa del reactor

### **5.7.3 Limpieza**

La limpieza del equipo se efectuará diariamente luego de operar las dos jornadas programadas así:

45 minutos de cargue, 2 horas de reacción y 1 hora de descargue, este procedimiento se repite una vez más y se efectúa el mantenimiento.

La limpieza es de vital importancia ya que se espera la mayor pureza del producto y mantener unas composiciones finales constantes.

### **5.7.4 Mantenimiento**

El mantenimiento es muy importante para asegurar el mejor funcionamiento del equipo además de proporcionar mejor eficiencia en la producción. Este tipo de reactor puede presentar comúnmente problemas en los sistemas de agitación y de enchaquetamiento, ya que son las partes más frágiles de este, sin embargo un correcto diseño del sistema de intercambio de calor no presentará mayores problemas a la hora de trabajar con altos flujos de agua y con aumentos de temperatura.

Pero el sistema de agitación será el que presente mayores problemas, por encontrarse directamente en contacto con el sistema reactante y en movimiento continuo.

La corrosión debe ser un factor de estudio durante el mantenimiento aunque el diseño del reactor lo incluya en sus cálculos.

### 5.7.5 Costo del reactor

El reactor será construido en acero inoxidable, este material tiene una densidad de  $7400 \text{ Kg/m}^3$  y un costo aproximado de \$ 24000 peso el kilo. A partir del material de construcción y el peso total del reactor se espera estimar un costo de compra.

El reactor del proceso está compuesto de las siguientes partes esenciales:

- Cuerpo del reactor
  - Sección cilíndrica
  - Sección cónica
- Tapa del reactor
- Deflectores
- Enchaquetamiento
  - Sección cilíndrica
  - Sección cónica
- Agitador

A continuación se determina la masa de cada una de las partes del reactor excepto el agitador cuya estimación de costos es de otra índole.

La geometría aplicada para calcular el volumen y por tanto la masa es basada en el procedimiento llevado a cabo en el numeral 5.5 donde se determinó el espaciado entre el enchaquetamiento y el cuerpo del reactor; las ecuaciones son las mismas y el análisis geométrico también.

### **Cuerpo del reactor**

Sección cilíndrica:  $m_{cil} = 4000 \text{ Kg}$

Sección cónica :  $m_{cono} = 368 \text{ Kg}$

$m_{cuerpo} = 4368 \text{ Kg}$

Costo de compra del cuerpo = \$ 104'832.000 pesos

### **Tapa del reactor**

$m_{tapa} = 920 \text{ Kg}$

Costo de compra de la tapa = \$ 22'080.000 pesos

### **Deflectores (4)**

$m_{def} = 1331.39 \text{ Kg}$

Costo de compra de los deflectores = \$ 31'944.000 pesos

### **Enchaquetamiento**

Sección cilíndrica:  $m_{cil} = 927.12 \text{ Kg}$

Sección cónica :  $m_{cono} = 154.11 \text{ Kg}$

$m_{enchaquetado} = 1126.23 \text{ Kg}$

Costo de compra del enchaquetado = \$ 27'029.520 pesos

## **Agitador**

Para un agitador de turbina con sello de prensa estopas su costo de compra incluyendo el motor, el reductor de velocidad y el impulsor listo para instalar en un recipiente, se estima de la figura 5-42 (Ulrich), la cual presenta el costo de compra en función del consumo de potencia del agitador.

Se dispone de un agitador que consume 2.74 KW para 1373.7 galones de mezcla. Su precio de compra que incluye el factor para el material de construcción (2 para el acero al carbón) es de \$ 2800 dólares, en pesos Colombianos es de \$ 8'260.000 pesos.

## **Costo total**

El costo total del reactor sin incluir la mano de obra es entonces la suma de costo de todas sus partes y es igual a \$ 194'145.520 pesos.

## ***Reactor Bio2003***

Aleación de Acero Inoxidable A240 304

*Dimensiones*

Altura = 2.575 m

Diámetro = 2.06 m

Volumen de proceso = 5.2 m<sup>3</sup>

Volumen máximo de proceso = 6.89 m<sup>3</sup>

Volumen del reactor = 7.749 m<sup>3</sup>

Peso aproximado = 9 Ton

Precio aproximado = \$ 194'145.520 pesos

## ANEXO 1

Algoritmo utilizado para la solución de los balances de materia en Matlab:

```
%%%TRANSESTERIFICACION DEL ACEITE DE HIGUERILLA
%%%BALANCE MOLAR Y MASICO TOTAL DEL PROCESO

%NOMENCLATURA
%EG3:triglicérido del ácido ricinoléico
%EG2:diglicerido
%EG1: monoglicérido
%EA: ester, ricinoleato de metilo
%G: glicerina
%Al: metanol
%H: Catalizador ácido, HCl
%B: benceno, usado para ajustar las concentraciones
%%%REACCIONES%%%
% 1. EG3+AL=EG2+EA      (r1)
% 2. EG2+AL=EG1+EA      (r2)
% 3. EG1+AL=EA+G        (r3)

%DATOS CONOCIDOS

% Producción de Biodiesel: se requiere una producción de 100
ton/mes, entonces si se opera
%8 horas diarias por los 30 días, se tiene que el flujo de
biodiesel por segundo sera:
clear all;
d=30;%días
h=8;%horas
F=100;%ton/mes
Fb=F*1000000/(d*h*3600);%flujo másico de biodiesel por segundo

%Especificaciones del Biodiesel
%PESOS MOLECULARES [EG3 EG2 EG1 EA G AL H B H2O Na2CO3]
PM=[932 652 374 312 92.1 32.04 36.46 78.11 18 104];
%PESOS MOLECULARES DE:[EG1 G AL H2O]
PME=[374 92.1 32.04 18];

%FRACCIONES MÁSICAS DE:[EG1 G AL H2O]
W=[0.008 0.0025 0.003 0.0005];
```

```

%FLUJOS MASICOS EN EL BIODIESEL DE: [EG1 G AL H2O]
FE=Fb*W;
% FLUJOS MOLARES DE:[EG1 G AL H2O]
NE=FE./PME;
%Informacion adicional

%SE USA UNA SOLUCION 1.47N DE HCl
NH=1.47;%normalidad del HCl
wH=NH*PM(7);%gramos de HCl en 1 litro de s´n
%asumiendo la densidad del a soluci3n como la del agua,
1000gr/ml
wH2O=1000-wH;%gramos de H2O en la s´n
%composiciones de la corriente 2 C2=[W2H W2H2O;X2H X2H2O]
N2=wH/PM(7)+ wH2O/PM(9);%flujo molar 2
C2=[wH/1000 wH2O/1000; wH/(PM(7)*N2) wH2O/(PM(9)*N2)];

%PARA LA NEUTRALIZACI3N SE UTILIZA UNA S´N DE Na2CO3 1N
NNa=1;
wNa=NNa*PM(10)/2;%gramos de Na2CO3 en 1 litro de s´n
%asumiendo la densidad del a soluci3n como la del agua,
1000gr/ml
wH2O=1000-wNa;%gramos de H2O en la s´n
%composiciones de la corriente 9 C9=[W9BI W9H2O;X9Na X9H2O]
N9=wNa/PM(10)+ wH2O/PM(9);%flujo molar 9
C9=[wNa/1000 wH2O/1000; wNa/(PM(10)*N9) wH2O/(PM(9)*N9)];

%COMPOSICIONES CONOCIDAS
%CORRIENTE 4 , C4=[W4EGE W4B;X4EG3 X4B]
C4=[0.33 0.67;0.04 0.96];%datos tomados del art´culo

%RELACIONES

%R1: F3=2/3*F4 , N3*PMp3=2/3*N4*PMp4
%R1=N4=3/2*N3*(X3AL*PM(6)+X3H*PM(7))/(C4(2,1)*PM(1)+C4(2,2)*PM(
8))

%R2=N5EG2/N5EG1=1
R2=1;

%R3=N5EG3/N5EG2=11.5
R3=11.5;

%R4=N5G/N5EG3=3.15
R4= 3.15;

```

$\%R5=N3AL/N4EG3=13.6$

$R5=13.6;$

$\%INICIAMOS LA SOLUCION DE LOS BALANCES MOLARES POR EL REACTOR$

$N5EG1=NE(1); \%DE LOS FLUJOS EN EL BIODISEL$

$\%GLICERINA: N5G=R3$

$\%CON R4: r3=R4*N5EG3$

$\%CON R3: r3=RA*R3*N5EG1$

$r3=R4*R3*N5EG1;$

$N5G=r3;$

$\%MONOGLICERIDO: r2-r3=N5EG1$

$r2=N5EG1+r3;$

$\%DIGLICERIDO: r1-r2=N5EG2=R2*N5EG1$

$r1=R2*N5EG1+r2;$

$N5EG2=N5EG1;$

$\%TRIGLICÉRIDO: N4*X4EG3-r1=N5EG3$

$N5EG3=R3*N5EG1; \%5 de la relacion 3$

$X4EG3=C4(2,1);$

$N4=(N5EG3+r1)/X4EG3;$

$N4EG3=N4*X4EG3;$

$\%BENCENO: N5B=X4B*N4$

$X4B=C4(2,2);$

$N5B=N4*X4B;$

$N4B=N5B;$

$\%ESTER: N5EA= r1+r2+r3$

$N5EA= r1+r2+r3;$

$\%METANOL: N5AL=N3AL-r1-r2-r3$

$N4EG3=X4EG3*N4;$

$N3AL=R5*N4EG3;$

$N5AL=N3AL-r1-r2-r3;$

$\%ACIDO: N5H=N3H$

$\%DE LA RELACION 1:$

$\%R1=N4=3/2*(N3AL*PM(6)+N3H*PM(7))/PMp4$

$PMp4=(C4(2,1)*PM(1)+C4(2,2)*PM(8));$

$N3H=((2/3*N4)*PMp4-N3AL*PM(6))/PM(7);$

$N5H=N3H;$

%ACONDICIONAMIENTO

%METANOL:  $N1AL=N3AL$   
 $N1AL=N3AL;$

%ACIDO :  $N2H=N3H$   
 $N2H=N3H;$   
 $\%N2=N2H/X2H$   
 $X2H=C2(2,1);$   
 $N2=N2H/X2H;$

%AGUA:  $N6H2O = N2H2O$   
 $\%N2H2O = N2-N2H$   
 $N2H2O = N2-N2H;$   
 $N6H2O=N2H2O;$

%PRIMERA SEPARACION

%GLICERINA:  $N5G=N7G+N8G$   
 $N8G=NE(2);$  % DE LA INFORMACION DEL BIODISEL  
 $N7G=N5G-N8G;$

%METANOL:  $N5AL=N7AL+N8AL$   
 $N8AL=NE(3);$  % DE LA INFORMACION DEL BIODISEL  
 $N7AL=N5AL-N8AL;$

%MONOGLICERIDO:  
 $N8EG1=N5EG1;$

%DIGLICERIDO:  
 $N8EG2=N5EG2;$

%TRIGLICÉRIDO:  
 $N8EG3=N5EG3;$

%BENCENO:  
 $N8B=N5B;$

%ESTER:  
 $N8EA= N5EA;$

%ACIDO:  
 $N8H=N5H;$

%LAVADO

%AQUI SE DEBE NEUTRALIZAR EL ACIDO PRESENTE EN LA CORRIENTE 8,  
COMO SE USA

%BICARBONATO DE SODIO, ENTONCES IGUALANDO EQUIVALENTES TENEMOS  
QUE 1 MOL DE

%BICARBONATO NEUTRALIZA 2 MOL DE HCl.

% $R6 = N9Na / N8H = 2$

$R6 = 2$ ;

% $Na_2CO_3$ :  $N10Na = N9Na$

$N9Na = R6 * N8H$ ;

$N10Na = N9Na$ ;

% $H_2O$ :  $N10H_2O = N9H_2O$

$X9Na = C9(2, 1)$ ;

$N9 = N9Na / X9Na$ ;

$N9H_2O = N9 - N9Na$ ;

$N10H_2O = N9H_2O$ ;

%GLICERINA:

$N10G = N8G$ ;

%METANOL:

$N10AL = N8AL$ ;

%MONOGLICERIDO:

$N10EG1 = N5EG1$ ;

%DIGLICERIDO:

$N10EG2 = N5EG2$ ;

%TRIGLICÉRIDO:

$N10EG3 = N5EG3$ ;

%BENCENO:

$N10B = N5B$ ;

%ESTER:

$N10EA = N5EA$ ;

%ACIDO:

$N10H = N5H$ ;

%SEGUNDA SEPARACION

%RELACION 7,  $R7 = N11H2O / N10H2O = 0.85$   
 $R7 = 0.85;$

%Na2CO3:  $N11Na = N10Na$   
 $N11Na = N10Na;$

%H2O:  $N10H2O = N11H2O + N12H2O$   
 $N11H2O = 0.85 * N10H2O;$   
 $N12H2O = N10H2O - N11H2O;$

%GLICERINA:  
 $N12G = N8G;$

%METANOL:  
 $N12AL = N8AL;$

%MONOGLICERIDO:  
 $N12EG1 = N5EG1;$

%DIGLICERIDO:  
 $N12EG2 = N5EG2;$

%TRIGLICÉRIDO:  
 $N12EG3 = N5EG3;$

%BENCENO:  
 $N12B = N5B;$

%ESTER:  
 $N12EA = N5EA;$

%ACIDO:  
 $N11H = N5H;$

%SECADO

%H2O:  $N12H2O = N13H2O + N14H2O$   
 $N13H2O = NE(4);$   
 $N14H2O = N12H2O - N13H2O;$

```

%BENCENO
N14B=N12B;

%GLICERINA:
N13G=N8G;

%METANOL:
N13AL=N8AL;

%MONOGLICERIDO:
N13EG1=N5EG1;

%DIGLICERIDO:
N13EG2=N5EG2;

%TRIGLICÉRIDO:
N13EG3=N5EG3;

%ESTER:
N13EA= N5EA;

%flujos molares en mol/s
%la matriz FM es la matriz que contiene los flujos molares en
el siguiente orden:
%14 filas que representan cada uno de los flujos en eorden, y
10 columnas que son los
%componentes en el mismo orden de los pesos moleculares.
%[EG3 EG2 EG1 EA G AL H B H2O Na2CO3]

FM=[0 0 0 0 0 N1AL 0 0 0 0;0 0 0 0 0 0 N2H 0 N2H2O 0;0 0 0 0 0
N3AL N3H 0 0 0;
      N4EG3 0 0 0 0 0 0 N4B 0 0;N5EG3 N5EG2 N5EG1 N5EA N5G N5AL
N5H N5B 0 0;
      0 0 0 0 0 0 0 0 N6H2O 0;0 0 0 0 N7G N7AL 0 0 0 0;
      N5EG3 N5EG2 N5EG1 N5EA N8G N8AL N5H N5B 0 0;0 0 0 0 0 0 0 0
N9H2O N9Na;
      N5EG3 N5EG2 N5EG1 N5EA N8G N8AL N5H N5B N10H2O N10Na;0 0 0 0
0 0 N11H 0 N11H2O N11Na;
      N5EG3 N5EG2 N5EG1 N5EA N8G N8AL 0 N5B N12H2O 0;
      N5EG3 N5EG2 N5EG1 N5EA N8G N8AL 0 0 N13H2O 0;0 0 0 0 0 0 0
N14B N14H2O 0];
disp('Los fujos molares se dan en el siguiente orden: las filas
son las corrientes')
disp('y las columnas los diferentes compuestos,[EG3 EG2 EG1 EA
G AL H B H2O Na2CO3])')

```

```
FM
%flujos másicos en g/s
for i=1:length(FM)
    for j=1:10
        FMa(i,j)=FM(i,j)*PM(j);
    end
end
end
```

## ANEXO 2

El algoritmo del programa para la solución de las ecuaciones diferenciales en Matlab, es el siguiente:

```
%metil ester de higuierilla balances molares en un reactor batch
clear all
[t,c] = ode45('ester',[0 4],[0.2045 0 0 0 0 8.5]);
plot(t,c(:,1),'-y',t,c(:,2),'.b',t,c(:,3),'-.r',t,c(:,4),'-
.g',t,c(:,5),'-m',t,c(:,6),'-.k');
%[EG3 EG2 EG1 EA G Al]
xlabel('Tiempo (horas)');
ylabel('Concentración (mol/lt)');
title('Concentración vs Tiempo');
function dc=ester(t,c);
dc=zeros(6,1); %[EG3 EG2 EG1 EA G Al]
%V=volumen de proceso en litros
%V=5200;
H=8.05;%Concentración de ácido
dc(1)=(-H)*((c(1)*c(6)-135*c(4)*c(2))/(1.695+0.1142*(c(6))));
dc(2)=(H)*(((c(1)*c(6)-135*c(4)*c(2))/(1.695+0.1142*(c(6))
))-((c(2)*c(6)-12*c(4)*c(3))/(0.14+0.107*(c(6))));
dc(3)=(H)*(((c(2)*c(6)-12*c(4)*c(3))/(0.14+0.107*(c(6)))-
((c(3)*c(6)-0.84*c(4)*c(5))/(0.067+0.0093*(c(6))));
dc(4)=(H)*(((c(1)*c(6)-135*c(4)*c(2))/(1.695+0.1142*
(c(6)))+(c(2)*c(6)-12*c(4)*c(3))/(0.14+0.107*(c(6)))+
((c(3)*c(6)-0.84*c(4)*c(5))/(0.067+0.0093*(c(6))));
dc(5)=(H)*((c(3)*c(6)-0.84*c(4)*c(5))/(0.067+0.0093*(c(6)))
dc(6)=(-H)*(((c(1)*c(6)-135*c(4)*c(2))/(1.695+0.1142*
(c(6)))+(c(2)*c(6)-12*c(4)*c(3))/(0.14+0.107*(c(6)))
+((c(3)*c(6)-0.84*c(4)*c(5))/(0.067+0.0093*(c(6))));
```

### ANEXO 3

Algoritmo de los balances de material modificados para las nuevas concentraciones iniciales establecidas:

```
%%%TRANSESTERIFICACION DEL ACEITE DE HIGUERILLA
%%%BALANCE MOLAR Y MASICO TOTAL DEL PROCESO

%NOMENCLATURA
%EG3:triglicérido del ácido ricinoléico
%EG2:diglicerido
%EG1: monoglicérido
%EA: ester, ricinoleato de metilo
%G: glicerina
%Al: metanol
%H: Catalizador ácido, HCl
%B: benceno, usado para ajustar las concentraciones
%%%REACCIONES%%%
% 1. EG3+AL=EG2+EA      (r1)
% 2. EG2+AL=EG1+EA      (r2)
% 3. EG1+AL=EA+G        (r3)

%DATOS CONOCIDOS

% Producción de Biodiesel: se requiere una producción de 100
ton/mes, entonces si se opera
%8 horas diarias por los 30 días, se tiene que el flujo de
biodiesel por segundo sera:
clear all;
d=30;%dias
h=2;%2 VECES AL DÍA
F=100;%ton/mes
Fb=F*1000000/(d*h);%flujo másico de biodiesel por cochada

%Especificaciones del Biodiesel
%PESOS MOLECULARES [EG3 EG2 EG1 EA G AL H B H2O Na2CO3]
PM=[932 652 374 312 92.1 32.04 36.46 78.11 18 104];
%PESOS MOLECULARES DE:[EG1 G AL H2O]
PME=[374 92.1 32.04 18];

%FRACCIONES MÁASICAS DE:[EG1 G AL H2O]
W=[0.008 0.0025 0.003 0.0005];
```

```

%FLUJOS MASICOS EN EL BIODIESEL DE: [EG1 G AL H2O]
FE=Fb*W;
% FLUJOS MOLARES DE:[EG1 G AL H2O]
NE=FE./PME;

%Informacion adicional

%SE USA UNA SOLUCION 1.47N DE HCl
NH=1.47;%normalidad del HCl
wH=NH*PM(7);%gramos de HCl en 1 litro de s´n
%asumiendo la densidad del a soluci3n como la del agua,
1000gr/ml
wH2O=1000-wH;%gramos de H2O en la s´n
%composiciones de la corriente 2 C2=[W2H W2H2O;X2H X2H2O]
N2=wH/PM(7)+ wH2O/PM(9);%flujo molar 2
C2=[wH/1000 wH2O/1000; wH/(PM(7)*N2) wH2O/(PM(9)*N2)];

%PARA LA NEUTRALIZACI3N SE UTILIZA UNA S´N DE Na2CO3 1N
NNa=1;
wNa=NNa*PM(10)/2;%gramos de Na2CO3 en 1 litro de s´n
%asumiendo la densidad del a soluci3n como la del agua,
1000gr/ml
wH2O=1000-wNa;%gramos de H2O en la s´n
%composiciones de la corriente 9 C9=[W9BI W9H2O;X9Na X9H2O]
N9=wNa/PM(10)+ wH2O/PM(9);%flujo molar 9
C9=[wNa/1000 wH2O/1000; wNa/(PM(10)*N9) wH2O/(PM(9)*N9)];

%INICIAMOS LA SOLUCION DE LOS BALANCES MOLARES POR EL REACTOR.
AQUI DESPUES DEL
%DISEÑO DEL REACTOR SE CONOCEN TODAS LAS CORRIENTES DE ENTRADA
Y SALIDA
%GLICERINA: N5G=r3
N5G=1310.4;
r3=N5G;

%MONOGLICERIDO: r2-r3=N5EG1
N5EG1=66.04;
r2=N5EG1+r3;

%DIGLICERIDO: r1-r2=N5EG2
N5EG2=48.36;
r1=N5EG2+r2;

```

%TRIGLICÉRIDO:  $N4EG3 - r1 = N5EG3$

$N4EG3 = 1820;$

$N5EG3 = N4EG3 - r1;$

%BENCENO:  $N5B = N4B$

$N4B = 2546.2;$

$N5B = N4B;$

%ESTER:  $N5EA = r1 + r2 + r3$

$N5EA = r1 + r2 + r3;$

%METANOL:  $N5AL = N3AL - r1 - r2 - r3$

$N3AL = 72800;$

$N5AL = N3AL - r1 - r2 - r3;$

%ACIDO:  $N5H = N3H$

$N3H = 8320;$

$N5H = N3H;$

%ACONDICIONAMIENTO

%METANOL:  $N1AL = N3AL$

$N1AL = N3AL;$

%ACIDO :  $N2H = N3H$

$N2H = N3H;$

$\%N2 = N2H / X2H$

$X2H = C2(2, 1);$

$N2 = N2H / X2H;$

%AGUA:  $N6H2O = N2H2O$

$\%N2H2O = N2 - N2H$

$N2H2O = N2 - N2H;$

$N6H2O = N2H2O;$

%PRIMERA SEPARACION

%GLICERINA:  $N5G = N7G + N8G$

$\%N8G = 0.1 * N5G$

$N8G = NE(2); \% \text{ DE LA INFORMACION DEL BIODISEL}$

$N7G = N5G - N8G;$

%METANOL:  $N5AL=N7AL+N8AL$

% $N8AL=0.1*N5AL$

$N8AL=NE(3)$ ; % DE LA INFORMACION DEL BIODISEL

$N7AL=N5AL-N8AL$ ;

%MONOGLICERIDO:

$N8EG1=N5EG1$ ;

%DIGLICERIDO:

$N8EG2=N5EG2$ ;

%TRIGLICÉRIDO:

$N8EG3=N5EG3$ ;

%BENCENO:

$N8B=N5B$ ;

%ESTER:

$N8EA=N5EA$ ;

%ACIDO:

$N8H=N5H$ ;

%LAVADO

%AQUI SE DEBE NEUTRALIZAR EL ACIDO PRESENTE EN LA CORRIENTE 8,  
COMO SE USA

%BICARBONATO DE SODIO, ENTONCES IGUALANDO EQUIVALENTES TENEMOS  
QUE 1 MOL DE

%BICARBONATO NEUTRALIZA 2 MOL DE HCl.

% $R6=N9Na/N8H=2$

$R6=2$ ;

% $Na_2CO_3$ :  $N10Na = N9Na$

$N9Na=R6*N8H$ ;

$N10Na=N9Na$ ;

% $H_2O$ :  $N10H_2O=N9H_2O$

$X9Na=C9(2,1)$ ;

$N9=N9Na/X9Na$ ;

$N9H_2O=N9-N9Na$ ;

$N10H_2O=N9H_2O$ ;

%GLICERINA:

N10G=N8G;

%METANOL:

N10AL=N8AL;

%MONOGLICERIDO:

N10EG1=N5EG1;

%DIGLICERIDO:

N10EG2=N5EG2;

%TRIGLICÉRIDO:

N10EG3=N5EG3;

%BENCENO:

N10B=N5B;

%ESTER:

N10EA= N5EA;

%ACIDO:

N10H=N5H;

%SEGUNDA SEPARACION

%RELACION 7,  $R7=N11H2O/N10H2O=0.85$

$R7=0.85$ ;

%Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>:  $N11Na = N10Na$

$N11Na=N10Na$ ;

%H<sub>2</sub>O:  $N10H2O=N11H2O+N12H2O$

$N11H2O=0.85*N10H2O$ ;

$N12H2O=N10H2O-N11H2O$ ;

%GLICERINA:

N12G=N8G;

%METANOL:

N12AL=N8AL;

%MONOGLICERIDO:

N12EG1=N5EG1;

%DIGLICERIDO:  
N12EG2=N5EG2;

%TRIGLICÉRIDO:  
N12EG3=N5EG3;

%BENCENO:  
N12B=N5B;

%ESTER:  
N12EA= N5EA;

%ACIDO:  
N11H=N5H;

%SECADO

%H2O: N12H2O=N13H2O+N14H2O  
N13H2O=NE(4);  
N14H2O=N12H2O-N13H2O;

%BENCENO  
N14B=N12B;

%GLICERINA:  
N13G=N8G;

%METANOL:  
N13AL=N8AL;

%MONOGLICERIDO:  
N13EG1=N5EG1;

%DIGLICERIDO:  
N13EG2=N5EG2;

%TRIGLICÉRIDO:  
N13EG3=N5EG3;

%ESTER:  
N13EA= N5EA;

```

%flujos molares en mol por cochada
%la matriz FM es la matriz que contiene los flujos molares en
el siguiente orden:
%14 filas que representan cada uno de los flujos en eorden, y
10 columnas que son los
%componentes en el mismo orden de los pesos moleculares.
%[EG3 EG2 EG1 EA G AL H B H2O Na2CO3]

FM=[0 0 0 0 0 N1AL 0 0 0 0;0 0 0 0 0 0 N2H 0 N2H2O 0;0 0 0 0 0
N3AL N3H 0 0 0;
    N4EG3 0 0 0 0 0 0 N4B 0 0;N5EG3 N5EG2 N5EG1 N5EA N5G N5AL
N5H N5B 0 0;
    0 0 0 0 0 0 0 N6H2O 0;0 0 0 0 N7G N7AL 0 0 0 0;
    N5EG3 N5EG2 N5EG1 N5EA N8G N8AL N5H N5B 0 0;0 0 0 0 0 0 0 0
N9H2O N9Na;
    N5EG3 N5EG2 N5EG1 N5EA N8G N8AL N5H N5B N10H2O N10Na;0 0 0 0
0 0 N11H 0 N11H2O N11Na;
    N5EG3 N5EG2 N5EG1 N5EA N8G N8AL 0 N5B N12H2O 0;
    N5EG3 N5EG2 N5EG1 N5EA N8G N8AL 0 0 N13H2O 0;0 0 0 0 0 0 0
N14B N14H2O 0];
disp('Los fujos molares se dan en el siguiente orden: las filas
son las corrientes')
disp('y las columnas los diferentes compuestos,[EG3 EG2 EG1 EA
G AL H B H2O Na2CO3]')
FM
%flujos másicos en g por cochada
for i=1:length(FM)
    for j=1:10
        FMa(i,j)=FM(i,j)*PM(j);
    end
end
end

```

## ANEXO 4

Algoritmo de programa para el cálculo del calor de reacción:

```
%Propiedades de las diferentes sustancias como liquidos
%P=[ sigma Hfo(J/mol)], fila: 1 triglicerido,2 metanol,3 ester,
4 Glicerina
%sigma1 es el coeficiente estequiométrico para la rxn 1
%RxN: EG3 + AL = 3 EA + G, tomamos esta reacción como una
representación de lo que
%sucede en el reactor, ya que las cantidades de mono y
diglicéridos son muy pequeñas
%se consideran despreciables en este análisis

function[P,Cp]=propiedades
P=[-1 -2930964.68;-1 -238400;1 -1004340.95;1 -668883];
%Capacidades calorificas de líquidos (J/mol*K),Cp° = A + B*T +
C*T2 + D*T3
Cp=[1885.1;83.56;637.9;150.3061];

% Reacción
%EG3 + AL = 3 EA + G
%EG3: TRIGLICERIDO DEL ACIDO RICINOLEICO
%AL: METANOL
%EA: RICINOLEATO DE METILO
%G: GLICEROL
%CALCULO DEL DELTA H DE RXN
[P]=propiedades;
for i=1:4
    vjxhof(i)=P(i,1)*P(i,2);
end
horxn=sum(vjxhof);
To=298.15;
%corección del calor de reacción a otras temperaturas
[P,Cp]=propiedades;
for i=1:4
    a(i)=P(i,1)*Cp(i,1);
end
t=[200:5:400];
for j=1:length(t)
    dela(j)=sum(a)*(t(j)-To);
    Hrxn(j)=horxn+dela(j);
end
```

```
plot(t,Hrxn,'-.');  
title('Hrxn para la transesterificación del aceite de  
higuerilla vs T ');  
xlabel('Temperatura en K');  
ylabel('Hrxn (J/mol)')  
  
H=horxn+sum(a)*((30+273.15)-To);
```

## ANEXO 5

## BIBLIOGRAFIA

Obtención de biodiesel a partir de Aceite de Higuierilla. Trabajo de grado para optar por el Título de Ingeniero Químico, José Leoncio Moreno, Universidad Nacional de Colombia, sede Manizales, 2002.

Cinética de la Transesterificación del Aceite de Higuierilla, Alfonso Conde Cotes, Leonard A. Wenzel. Revista Latinoamericana de Ingeniería Química y Química Aplicada. Páginas 125-141 de 1974.

Operaciones Unitarias en Ingeniería Química, Waren L. McCabe, cuarta edición.

Chemical reactor Desing for Process Plants, Vol II , Rase Howard F.

Process Principles Desing, Seader y Seider

Lange, Manual de Química, John A. Dean

Index Merck, Fichas de seguridad según DIN

Balances de Materia y Energía. G.V. Reklaitis.

The Properties of Gases and Liquids, Praunitz

Diseño y Economía de los Procesos de Ingeniería Química, Ulrich

Bio-diesel de Grasa de Cocina Usada o Aceite Vegetal Usado. Fórmula de Mike Pelly.

Proceso de biodiesel en dos etapas. Adaptación en dos etapas a la fórmula de Mike Pelly. Aleks Kac

Páginas Web:

[www.nist.gov/srd/onlinelist.htm](http://www.nist.gov/srd/onlinelist.htm)

[www.savoipower.com.htm](http://www.savoipower.com.htm)

<http://rredc.nrel.gov/biomass/doe/rbep/biodeg/one.html>

[www.savoipower.com/grupos3.html](http://www.savoipower.com/grupos3.html)

[www.biodiesel.org](http://www.biodiesel.org)

<http://webbook.nist.org>

**DISEÑO DE LA PLANTA PARA LA PRODUCCIÓN  
DE METILESTER DE HIGUERILLA**

**Por:**

**MARIA ISABEL MONTOYA RODRÍGUEZ  
JULIAN ANDRES QUINTERO SUAREZ**

**UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA  
MANIZALES, CALDAS  
ENERO DE 2003**

**DISEÑO DE LA PLANTA PARA LA PRODUCCIÓN  
DE METILESTER DE HIGUERILLA  
ÉNFASIS EN EL DISEÑO DEL REACTOR**

**Por:**

**MARIA ISABEL MONTOYA RODRÍGUEZ  
JULIAN ANDRES QUINTERO SUAREZ**

**Presentado a:**

**CAELOS ARIEL CARDONA**

**Ing. Químico**

**Ph.D Destilación Reactiva**

**UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA  
MANIZALES, CALDAS  
ENERO DE 2003**

## CONCLUSIONES

### **Importancia del trabajo realizado**

El trabajo realizado presenta una nueva alternativa a las fuentes de energía tradicionales no renovables, ya que se pretende obtener un combustible cuyas propiedades carburantes y sobre todo ecológicas se ven mejoradas en relación al diesel fósil comercial.

Una de las ventajas que presenta la elaboración de biodiesel a partir de aceite de higuera es la fácil consecución de la higuera, ya que esta es una planta no comestible, no posee competencia con las demás plantas oleaginosas de consumo humano por lo que su costo de adquisición es menor.

Un complemento que se podría realizar para hacer más rentable el proceso sería la implementación de una sección adicional a la planta para la extracción del aceite.

De acuerdo a los requerimientos de las materias para suplir las demandas de la planta, es necesario contar con un abastecimiento de 102 tons de triglicérido del ácido ricinoléico por mes. Teniendo en cuenta que la semilla de higuera contiene entre 45 y 50% en peso de aceite de ricino (higuera) y este a su vez esta compuesto por un 90% en peso del triglicérido, se calcula que la masa de semilla

necesaria es 296.3 ton, considerando una efectividad en la extracción por prensado de 85%.

Ya que la producción de higuera por hectárea es de 1.5 tons, se necesitarían alrededor de 197 hectáreas sin incluir los terrenos que darán la producción del siguiente mes y los que se encuentran en proceso de siembra para meses futuros. Dado que la extensión de tierra es bastante grande se recomienda sembrar variedad enana ya que su periodo de cosecha es el menor (120 a 130 días).

### **Relación con la materia**

El planteamiento preliminar de un proceso además de los muchos conceptos que abarca, tanto nuevos como ya conocidos, pero que se nos hace necesario recordar, implica la revisión completa y extensa de la bibliografía ampliando nuestra fuentes de información pero también se hace necesario determinar de lo mucho que se recolecta lo que realmente es útil al diseño del proceso.

Para el diseño del reactor fue necesario aplicar los conocimientos adquiridos en el transcurso de la materia, específicamente aquellos sobre el modelamiento para reacciones múltiples.

### **Específicas al reactor**

El reactor fue diseñado para ser una unidad independiente, ya que cuenta con su propio soporte y su sistema de control para temperatura y presión.

Para efectos de mantenimiento las conexiones de los medidores de temperatura y presión que se encuentran sobre la tapa deben ser retirados, además el motor que se encuentra acoplado mediante un prensa estopas puede ser retirado fácilmente. Para evitar desconectar en cada limpieza las tuberías de alimentación al reactor, se han ubicado lateralmente al cuerpo de este sin tener ninguna conexión con la tapa. Debido a que la tapa pesa 920 Kg (aprox) debe implementarse un sistema de poleas que sujeten la tapa y pueda ser levantada por el operario.

Debido a que el espaciamiento entre el enchaquetamiento y el cuerpo del reactor es muy pequeño (4 mm), la construcción mecánica de este puede ser problemática.

El diseño del fondo del reactor se realizó cónico con el objeto de facilitar el retiro de los productos y llegado el caso servir también de decantador.

En el análisis de costos para el diseño del reactor se deben tener en cuenta diversos parámetros, como lo son el tipo de material, las condiciones de operación, las propiedades de las sustancias, ya que la elección incorrecta de algo puede elevar enormemente, tanto el costo inicial como el de operación.

## TABLA DE CONTENIDO

1. INFORMACIÓN GENERAL
  - 1.1 PRODUCCIÓN MUNDIAL Y PRODUCCIÓN COLOMBIANA
  - 1.2 UTILIZACIÓN O APLICABILIDAD DEL PRODUCTO
  - 1.3 MÉTODOS DE SÍNTESIS Y CUAL ES EL MÁS COMÚN
  - 1.4 ORIGEN Y ACCESIBILIDAD A LA MATERIA PRIMA
  - 1.5 TIPO DE REACTORES QUE SE UTILIZAN
  - 1.6 CATALIZADOR
  - 1.7 DIAGRAMA DE FLUJO
  - 1.8 EXIGENCIAS EN CUANTO A LA CALIDAD DEL PRODUCTO
  - 1.9 SEGURIDAD INDUSTRIAL
    - 1.9.1 Datos toxicológicos
  - 1.10 PROPIEDADES DE LOS COMPONENTES DE LA REACCIÓN
    - 1.10.1 Determinación teórica de las propiedades termodinámicas del triglicérido del ácido ricinoléico y del ricinoleato de metilo.
    - 1.10.2 Propiedades termodinámicas
    - 1.10.3 Propiedades físico-químicas
2. INFORMACIÓN ESPECÍFICA
  - 2.1 MÉTODOS DE SÍNTESIS Y MECANISMO DE REACCIÓN
  - 2.2 DESCRIPCIÓN DEL PROCESO
    - 2.2.1 Transesterificación mediante catálisis ácida
    - 2.2.2 Transesterificación mediante catálisis básica
    - 2.2.3 Análisis termodinámico

- 2.3 CONDICIONES OPTIMAS DE OPERACIÓN
  - 2.3.1 Catálisis ácida
  - 2.3.2 Catálisis básica
- 2.4 SEPARACION DEL PRODUCTO
- 3. CRITERIOS PARA CALCULOS
  - 3.1 PRODUCTIVIDAD
  - 3.2 CONDICIONES DE OPERACIÓN
    - 3.2.1 Efectos de la temperatura
  - 3.3 PARAMETRO DE CONVERSIÓN
  - 3.4 OPERACIÓN ISOTERMICA
  - 3.5 SELECCIÓN DEL TIPO DE REACTOR
- 4. CALCULOS
  - 4.1 BALANCE MOLAR Y MASICO
  - 4.2 ECUACION CINÉTICA
  - 4.3 DISEÑO DEL REACTOR
  - 4.4 CALCULO DEL CALOR DE REACCION
  - 4.5 BALANCES DE ENERGIA
- 5. PREDISEÑO MECANICO
  - 5.1 DIMENSIONAMIENTO DEL REACTOR
  - 5.2 MATERIAL DE CONSTRUCCIÓN
  - 5.3 CORROSION PERMISIBLE
  - 5.4 ESPESOR DE LA PARED DEL REACTOR
  - 5.5 SISTEMA DE TRANSFERENCIA DE CALOR
  - 5.6 SISTEMA DE AGITACIÓN
  - 5.7 COMPLEMENTOS

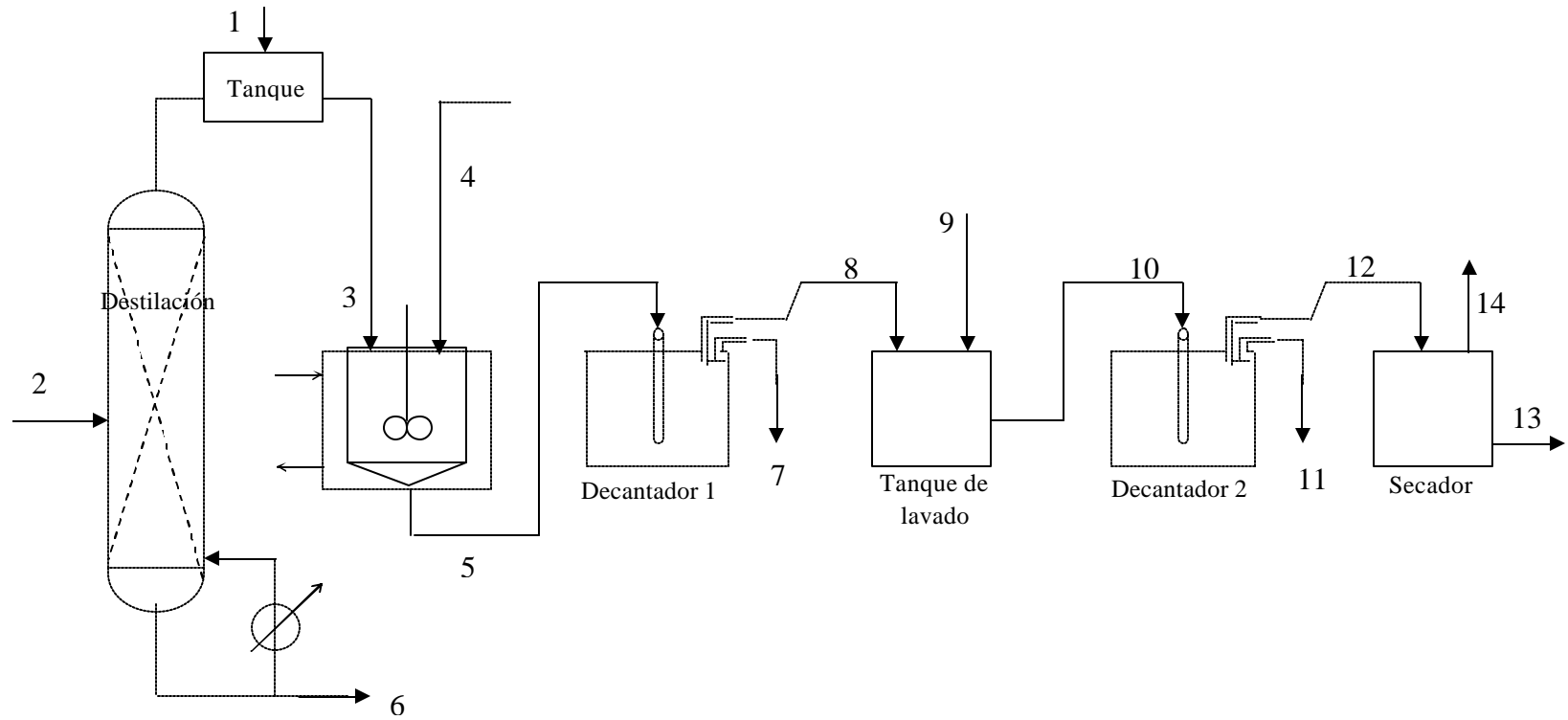
- 5.7.1 Ubicación del equipo
- 5.7.2 Accesorios
- 5.7.3 Limpieza
- 5.7.4 Mantenimiento
- 5.7.5 Costo del reactor

CONCLUSIONES

ANEXOS

BIBLIOGRAFIA

Diagrama de flujo para los balances de materia:



1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
N1A1	N2H N2H2O	N3A1 N3H	N4EG3 N4B	N5EG3 N5EG2 N5EG1 N5EA N5G N5A1 N5B N5H	N6H2O	N7G N7A1	N8EG3 N8EG2 N8EG1 N8EA N8G N8A1 N8H N8B	N9Na N9H2O	N10EG3 N10EG2 N10EG1 N10EA N10G N10A1 N10H N10B N10Na N10H2O	N11Na N11H2O N11H	N12H2O N12B N12EG3 N12EG2 N12EG1 N12EA N12G N12A1	N13EG3 N13EG2 N13EG1 N13EA N13G N13H2O N13A1	N14H2O N14B

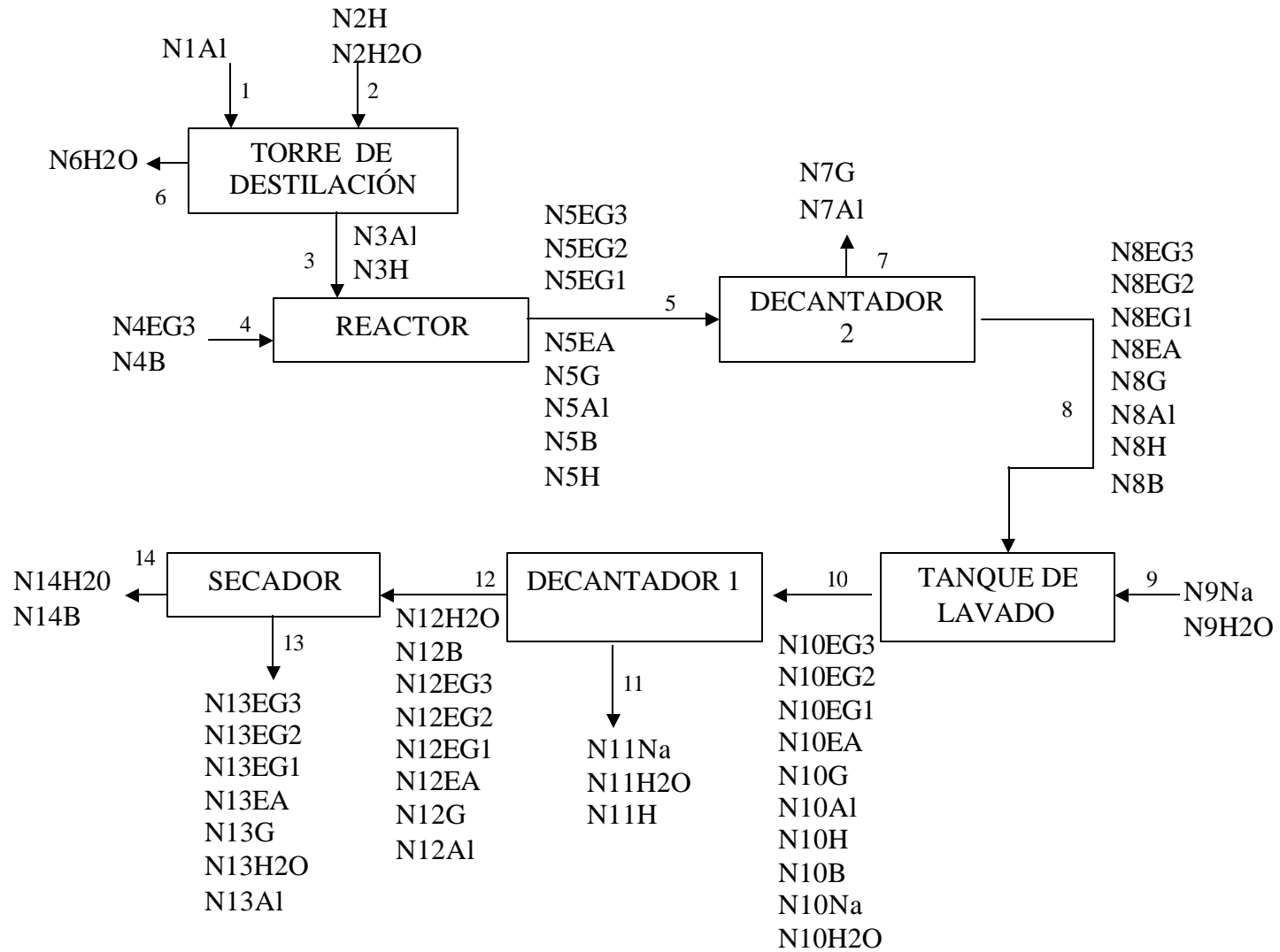


Diagrama de flujo para los balances de energía:

