



UNIVERSIDAD DE CHILE
FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS Y MATEMÁTICAS
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA Y BIOTECNOLOGÍA

VALORIZACIÓN ENERGÉTICA DE ACEITES VEGETALES DESECHADOS PARA LA
PRODUCCIÓN CATALÍTICA HETEROGÉNEA DE BIODIESEL

MEMORIA PARA OPTAR AL TÍTULO DE INGENIERO CIVIL QUÍMICO

GUSTAVO ANDRÉS GONZÁLEZ CASTILLO

PROFESOR GUÍA:
PAULO ARAYA FIGUEROA

MIEMBROS DE LA COMISIÓN:
GONZALO ÁGUILA AVILÉS
FELIPE DÍAZ ALVARADO

Este trabajo ha sido financiado por el Proyecto Fondecyt Regular N°1120729

SANTIAGO DE CHILE
2015

RESUMEN DE LA MEMORIA PARA OPTAR AL
TÍTULO DE INGENIERO CIVIL QUÍMICO
POR: GUSTAVO GONZÁLEZ CASTILLO
FECHA: MARZO 2015
PROFESOR GUÍA: PAULO ARAYA FIGUEROA

VALORIZACIÓN ENERGÉTICA DE ACEITES VEGETALES DESECHADOS PARA LA PRODUCCIÓN CATALÍTICA HETEROGÉNEA DE BIODIESEL

Toda actividad productiva requiere de energía para llevarse a cabo, lo que ha provocado una intensa búsqueda de fuentes de energía de bajo costo, pero a la vez que sean de carácter renovable. En el caso chileno, los biocombustibles se perfilan como una de las alternativas más limpias, seguras y eficientes.

Otro de los problemas presentes en las sociedades actuales es la gestión de los residuos urbanos e industriales, asunto que poco a poco genera mayor preocupación en la población, y a la vez, crea conciencia sobre el potencial que presentan los productos en desuso.

Es precisamente el objetivo de este trabajo vincular los problemas mencionados, a través de la producción catalítica heterogénea de biodiesel, utilizando como materia prima los aceites vegetales desechados. Particularmente, empleando el catalizador de 15 %Na/TiO₂ para realizar estudios experimentales y económicos.

La fase experimental consiste en llevar a cabo la reacción de transesterificación con aceites de distinto origen vegetal y grado de degradación, determinando el efecto que tienen sobre el desempeño del catalizador, y consecuentemente, en la producción de biodiesel.

A partir de los datos experimentales obtenidos en un reactor batch se determinan los parámetros cinéticos del sistema, mediante los cuales se diseña un reactor continuo heterogéneo que opera en condiciones similares.

Para comparar los sistemas homogéneo y heterogéneo de producción de biodiesel se emplean algunos indicadores económicos, como lo son la inversión de capital y los costos de operación de la planta, entre los cuales el criterio definitorio corresponde al beneficio neto de producir un kilogramo de biocombustible.

La principal conclusión que se desprende de este trabajo es la factibilidad técnica y económica de utilizar aceites vegetales usados en la producción catalítica de biodiesel, siendo más atractivo el proceso heterogéneo que el homogéneo.

Dentro de las propuestas de extensión de este trabajo se deben recalcar dos; una enfocada en la fase experimental y la otra en la evaluación del proyecto. Para el estudio en laboratorio se sugiere operar el reactor de forma continua, y para el estudio de prefactibilidad, se recomienda incorporar indicadores de rentabilidad más robustos, como el VAN y TIR.

*You can't always get what you want,
But if you try sometimes
well you just might find ...
You get what you need.*

The Rolling Stones

Agradecimientos

A mi querida hermana, Claudia, por acompañarme (casi literalmente) en cada etapa de mi vida. Eres, sin lugar a dudas, la mejor amiga y compañera que cualquiera puede desear, ¡Te quiero mucho!

A mi mamá, Sandra, por todo el amor que me has entregado desde el primer día, y por la infinita preocupación que tienes por nosotros. Sé que no lo suelo decir, pero créeme cuando te digo que ¡Te amo mamá!

A mi papá, Gustavo, por tu cariño y preocupación. Te agradezco por siempre hacerme reír.

Al profesor Francisco Santamaría, por enseñarme a amar lo que haces. Sé que fue un gusto para usted, como para mí, haber dictado los cursos de Química Inorgánica y Química Analítica una última vez. ¡Gracias tatita Santamaría!

A Felipe Díaz, te agradezco la pasión con la que ejerces la docencia y tu genuino interés por tus alumnos. Ojalá haya sido capaz de transmitirles a mis alumnos aunque sea una fracción de lo que me enseñaste en todos los cursos que coincidimos, eso me dejaría satisfecho.

A Gonzalo Águila, gracias por aceptarme para realizar mi práctica profesional, que luego diera paso a este trabajo de título. Debo agradecerte también por la confianza, respeto y cariño que me has demostrado durante estos años, y créeme que ha sido un gusto trabajar a tu lado.

Al profesor Francisco Gracia, principalmente tengo que agradecerle por soportarme todos estos años. Le doy las gracias por confiar en mí, y por siempre tener abierta la puerta de su oficina para escuchar a sus alumnos.

Al profesor Paulo Araya, por proponer el tema de esta memoria, además de la conversación acerca de mecanismos de reacción y simplificación de la ley cinética.

Quiero agradecer a los compañeros y amigos que hice en esta gran etapa: Angelo, Bayron, Carmen, Caro, Coni, Chico, Dani, Eli, Fab, Felipe, Javi, Juan C, Juan P, Juanra, Nacho, Oso, Pancho, Paula, Pily y Rhida. Les agradezco todos los momentos que hemos vivido juntos, y tengan claro que siempre los recordaré con cariño.

A Angelo, Claudia, Elisa, Felipe y Gonzalo, por darse el tiempo de corregir esta memoria, todos sus comentarios y recomendaciones fueron muy bien recibidas.

Por cierto, quisiera agradecer y dedicar esta memoria a todos aquellos que han formado parte de mi vida (y quizá no fueron mencionados), y decirles que han aportado con su granito de arena para llegar a ser quien soy, ¡Muchas gracias!

Tabla de contenido

Tabla de contenido	IV
Índice de tablas	VII
Índice de figuras	VIII
1. Introducción	1
1.1. Motivación	1
1.2. Antecedentes	3
1.2.1. Situación energética	3
1.2.2. Biocombustibles	5
1.3. Biodiesel	6
1.3.1. Definición	6
1.3.2. Materias primas	6
1.3.3. Reacciones asociadas	7
1.3.4. Producción industrial	11
1.4. Presentación y objetivos del trabajo	12
2. Producción de biodiesel	13
2.1. Aceites vegetales usados	13
2.1.1. Definición	13
2.1.2. Preparación	14
2.1.3. Caracterización	15
2.2. Producción catalítica de biodiesel	16
2.2.1. Preparación de catalizadores	16
2.2.2. Producción de metil ésteres	16
2.2.3. Actividad catalítica	19
2.3. Cinética de reacción	22
2.3.1. Fenomenología	22
2.3.2. Mecanismo de reacción	22
2.3.3. Ley cinética	23

3. Diseño de un reactor heterogéneo	25
3.1. Unidad de reacción	26
3.1.1. Elección del reactor	26
3.1.2. Modelo general	27
3.1.3. Modelo simplificado	28
3.1.4. Ecuación de diseño	30
3.2. Partículas catalíticas	31
3.2.1. Propiedades	31
3.2.2. Elección del tipo de partícula	32
3.3. Reactor de lecho empacado	35
3.3.1. Nueva configuración	35
3.3.2. Elección del diseño	36
4. Comparación económica de procesos	37
4.1. Procesos de producción de biodiesel	37
4.1.1. Proceso homogéneo	37
4.1.2. Proceso heterogéneo	38
4.1.3. Caso base	39
4.2. Indicadores económicos	40
4.2.1. Economía potencial	40
4.2.2. Inversión de capital	41
4.2.3. Costos de operación	43
4.2.4. Costo total de producción	45
4.3. Comparación económica	46
5. Conclusiones y Recomendaciones	47
5.1. Conclusiones generales	47
5.2. Recomendaciones	48
Nomenclatura	49
Bibliografía	51
Anexos	56
A. Propiedades fisicoquímicas de los aceites vegetales	57
B. Preparación de catalizadores	58
B.1. Na soportado en TiO ₂	58
B.2. Hidróxido de sodio	59
C. Conversión de triglicéridos	60
C.1. Definición de conversión	60
C.2. Determinación de la constante cinética	61

D. Diseño del reactor	62
D.1. Criterio de Young-Finlayson	62
D.2. Factor de efectividad total	62
D.3. Dedución de la ecuación de diseño	63
D.4. Dimensionamiento del reactor	64
D.5. Diseño del reactor	69
E. Análisis económico	71
E.1. Actualización de precios	71
E.2. Precios de mercado	72
E.3. Estimación número de operarios	72

Índice de tablas

1.1. Comparación entre los diferentes tipos de catalizador	10
2.1. Tiempo de calentamiento de aceites	14
2.2. Caracterización de los aceites usados	15
2.3. Condiciones de reacción	17
2.4. Variación en condiciones de operación	21
2.5. Constantes cinéticas ajustadas (60°C)	23
2.6. Constantes cinéticas para mezcla de aceites	24
3.1. Condiciones de operación del proceso Esterfip-H TM	26
3.2. Resumen de criterios	29
3.3. Masas de catalizador para mezcla de aceites	30
3.4. Diferentes tipos de partículas catalíticas	31
3.5. Dimensiones de los reactores de lecho empacado	35
3.6. Masas características de los reactores	35
3.7. Costos de los equipos	36
4.1. Flujos principales de los procesos	39
4.2. Costos anuales de insumos y productos	41
4.3. Costos de los equipos	41
4.4. Factores para estimar la inversión de capital	42
4.5. Inversión de capital fijo	42
4.6. Gasto anual en servicios y sueldos	43
A.1. Propiedades fisicoquímicas de los aceites vegetales	57
E.1. Precios de mercado	72

Índice de figuras

1.1.	Aceites más consumidos en Chile	1
1.2.	Emisiones de CO ₂ por consumo de combustibles fósiles	3
1.3.	Generación ERNC, Diciembre 2014	4
1.4.	Ciclo del carbono	5
1.5.	Pasos de la reacción de transesterificación	7
1.6.	Reacción de saponificación	8
1.7.	Reacción de neutralización de ácidos grasos	8
1.8.	Reacción de esterificación	8
1.9.	Esquema simplificado de los procesos de transesterificación	11
2.1.	Diagrama de los sistemas de reacción y de análisis	18
2.2.	Conversiones alcanzadas utilizando distintos tipos de aceite	19
2.3.	Cinética intrínseca obtenida a partir del mecanismo de Eley-Rideal	24
3.1.	Efecto del diámetro de partícula en el factor de efectividad total	32
3.2.	Masa de catalizador requerida para alcanzar una conversión del 98,8%	33
3.3.	Altura de lecho catalítico requerida para alcanzar una conversión del 98,8%	34
4.1.	Caso I: proceso homogéneo básico	38
4.2.	Caso II: proceso heterogéneo básico	39
4.3.	Precio CIF del diesel durante el año 2014	40
4.4.	Costo de producción del biodiesel	44
4.5.	Costo total de producción del biodiesel	45

Capítulo 1

Introducción

1.1. Motivación

Es fundamental para la salud humana ingerir diariamente cantidades adecuadas de aceites y grasas alimentarias, ya que estos alimentos contribuyen a satisfacer las necesidades energéticas. Además, su consumo permite incorporar al organismo tanto ácidos grasos esenciales como vitaminas liposolubles, los cuales constituyen nutrientes necesarios para el metabolismo^[1].

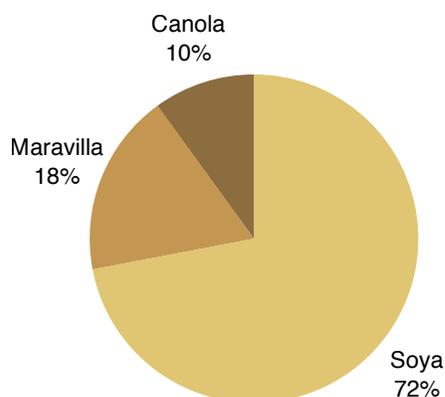


Figura 1.1: Aceites más consumidos en Chile^a.

En Chile se comercializan anualmente más de 130.000 [m³] de aceites de origen vegetal, mercado que se puede considerar concentrado en tres tipos: aceites de soya (denominado comúnmente “aceite vegetal”), de maravilla y de canola. En la Figura 1.1 se muestra el porcentaje^a relativo que representa cada uno de estos aceites en el consumo nacional.

^aCabe destacar que estos valores fueron estimados a partir de una serie de estudios de mercado^[2-4].

Los aceites vegetales desechados se caracterizan por ser difícilmente biodegradables, constituyendo así un problema ambiental importante. Esto último se debe a que su principal destino suelen ser los ríos, los mares y el medio ambiente en general, a los que llegan principalmente a través de la red de alcantarillado. De hecho, si se bota un litro de aceite de cocina al alcantarillado, éste puede contaminar hasta 1.000 litros de agua^[5].

Cuando los aceites son arrojados en los desagües, se solidifican y generan obstrucciones en el alcantarillado, lo que puede causar presión de agua insuficiente y malos olores. Además, las aguas residuales contaminadas con aceite son más difíciles de tratar, por lo que demoran y encarecen los procesos de tratamiento.

Por todo lo anterior, el descarte de aceites en el desagüe se encuentra normado, estableciéndose en el Decreto Supremo N°609 de 1998 una concentración máxima de 150 miligramos de aceite (o grasas) por litro de efluente^[6].

Mediante la Política de Gestión Integral de Residuos Sólidos, del Ministerio del Medio Ambiente, se orienta la implementación de una estrategia jerarquizada en la gestión de residuos. De acuerdo a esta estrategia se promueve la prevención de su generación y, si esto no es posible, se fomenta, en este orden, su reutilización, reciclaje, valorización energética, tratamiento y, como última alternativa, la disposición final de los mismos^[7]. Esta visión permite aprovechar al máximo los materiales que componen los residuos antes de desecharlos sin extraer su valor total.

Este trabajo se enfoca en la opción de valorizar los desechos, la cual corresponde a conjunto de acciones cuyo objetivo es recuperar de un producto, uno o varios de los materiales que lo componen y/o el poder calorífico de los mismos. Hasta el año 2009, la tasa de valorización de los aceites usados alcanzaba un 55 %, donde los productos finales de este tratamiento incluyen compost, lubricantes, ceras, pinturas y biodiesel^[7].

El foco de interés será la producción de biodiesel a partir de aceites vegetales desechados, debido a que este proceso responde a tres propósitos fundamentales:

1. La utilización de un residuo valorizable como recurso.
2. La eliminación de la dependencia de los combustibles fósiles.
3. La reducción en las emisiones de contaminantes.

Sin embargo, se debe mencionar que la valorización de aceites vegetales desechados es más significativa en el sentido de la disposición de residuos que en el de producción de biocombustibles, ya que su volumen es pequeño en relación al mercado nacional.

1.2. Antecedentes

1.2.1. Situación energética

Contexto mundial

Los recursos energéticos condicionan el desarrollo económico de cada uno de los países, puesto que toda actividad productiva requiere (en mayor o menor medida) de una fuente de energía. La matriz energética mundial se constituye principalmente por fuentes de energías no renovables, donde el petróleo y sus derivados proporcionan alrededor del 67 % de la energía eléctrica. En cambio, la energía nuclear solo representa el 10 %^[8].

El consumo de combustibles de origen fósil ha ido en constante aumento en las últimas décadas, por ejemplo, entre los años 1990 y 2013 el uso de estas sustancias ha crecido en más de un 35 %^[8]. El incremento sostenido en la demanda, además del carácter finito de estos recursos, generan situaciones problemáticas en los ámbitos políticos y económicos, por lo mismo, se han impulsado investigaciones con el fin de encontrar nuevas fuentes de energía.

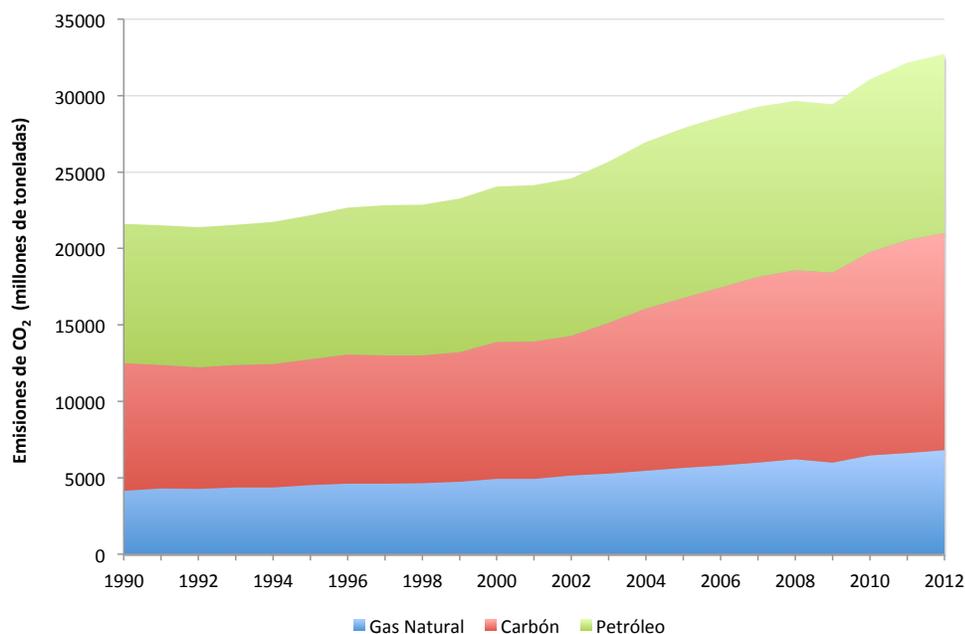


Figura 1.2: Emisiones de CO₂ por consumo de combustibles fósiles^[8].

Otro problema asociado al consumo de combustibles fósiles es su carácter contaminante, ya que al ser combustionados originan los denominados gases de invernadero, responsables en gran medida del calentamiento global. En la Figura 1.2 se observa cómo han crecido las emisiones de uno de estos gases, el dióxido de carbono, durante las últimas décadas.

Contexto nacional

En Chile se importa más del 60 % de la energía, lo que se debe principalmente a que no se cuenta con reservas de combustibles fósiles. Esta situación ubica a nuestro país en una posición vulnerable ante la volatilidad e inestabilidad del precio del petróleo en mercados internacionales, así como en las restricciones de abastecimiento que se produzcan por razones políticas, climáticas o de mercado^[9].

Por estos motivos es que resulta necesaria la búsqueda de alternativas que permitan diversificar la matriz energética del país, disminuyendo la dependencia de los combustibles fósiles, así como las emisiones de gases de efecto invernadero. Es por esto, que las energías renovables no convencionales (ERNC) se perfilan como una opción limpia, segura y eficiente.

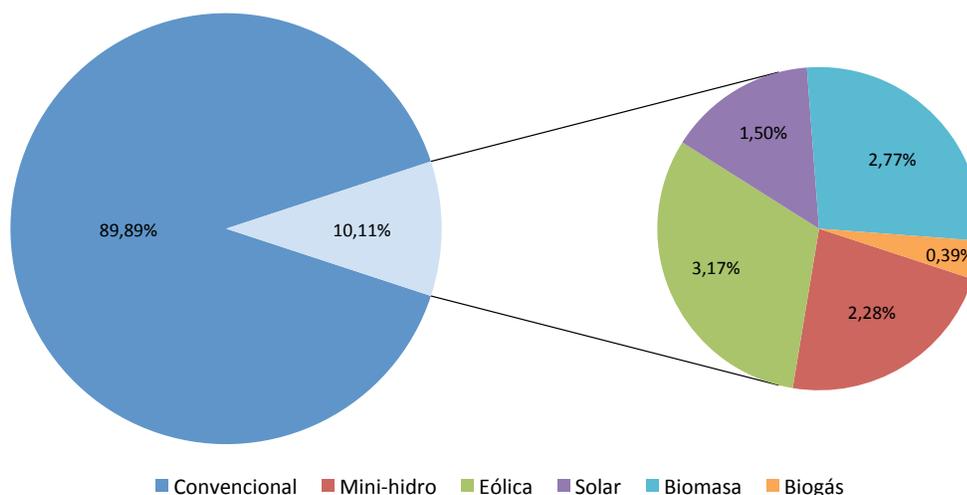


Figura 1.3: Generación ERNC, Diciembre 2014^[10].

Las fuentes de energías renovables no convencionales se caracterizan porque, a pesar de ser transformadas y aprovechadas en forma de energía útil, no se agotan en una escala humana. Dentro de ésta categoría se encuentran: la energía geotérmica, eólica, solar, mareomotriz, y la producida en pequeñas centrales hidroeléctricas, o a partir de biomasa.

Mediante la Ley N°20.257 se fomenta la utilización de este tipo de energías, más aún, se establece una meta de un 10 % de ERNC para el año 2024, para los contratos celebrados entre el 31 agosto de 2007 y el 1 de julio de 2013. Y para los contratos firmados con posterioridad, se establece una meta del 20 % de ERNC para el año 2025^[11].

Un ejemplo de la eficiencia de esta normativa es que, en el mes de diciembre del 2014, las centrales de ERNC fueron responsables de la producción de un 10,11 % de energía eléctrica en los sistemas interconectados mayores (SIC y SING), como se muestra en la Figura 1.3.

1.2.2. Biocombustibles

Los biocombustibles corresponden a todos aquellos vectores energéticos producidos a partir de biomasa, y por lo tanto, son considerados una fuente de energía renovable no convencional. Estos combustibles se pueden presentar en forma sólida (leña y residuos forestales), líquida (bioalcoholes y biodiesel) y gaseosa (biogás e hidrógeno)^[9].

Al igual que en el caso de los combustibles fósiles, los biocombustibles deben su contenido energético al actuar de las plantas, organismos capaces de captar la energía solar y almacenarla en forma de energía química, a través del proceso de fotosíntesis.

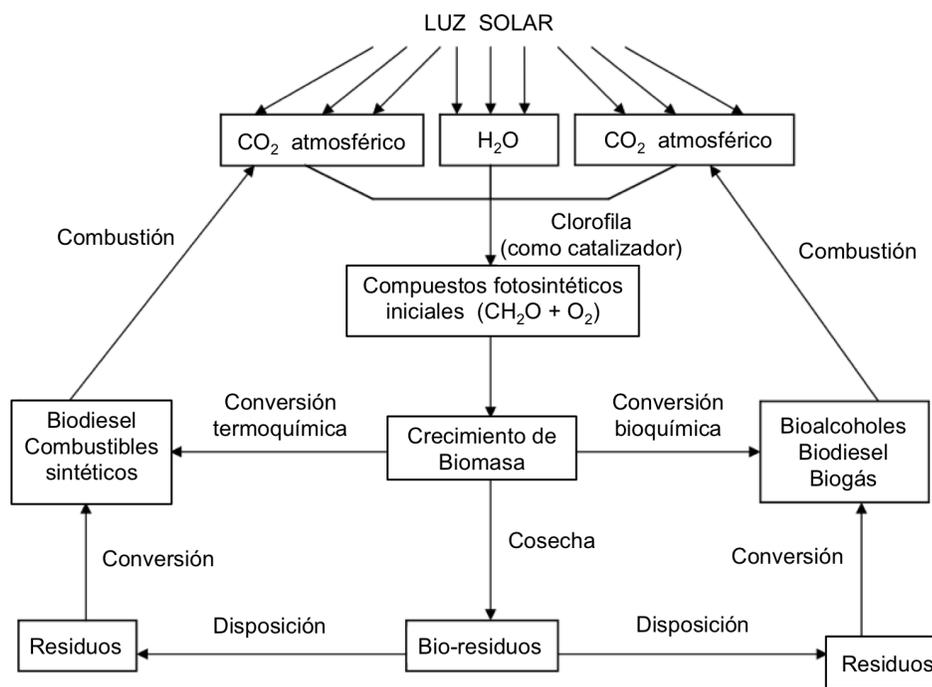


Figura 1.4: Ciclo del carbono^[12].

A su vez, la materia orgánica o biomasa, puede ser transformada a una serie de biocombustibles, mediante diferentes rutas biológicas y fisicoquímicas. La combustión de estos compuestos libera CO₂ a la atmósfera, el cual es consumido nuevamente por las plantas.

A diferencia del petróleo y sus derivados, los biocombustibles corresponden a sustancias provenientes de procesos de fotosíntesis recientes, por lo cual se afirma que son renovables, y que su utilización no genera un aumento neto en el dióxido de carbono atmosférico^[9]. De esta forma se cierra el ciclo del carbono en la biosfera, como se esquematiza en la Figura 1.4.

A continuación se abordará la producción de biodiesel, particularmente en el proceso productivo y en las materias primas utilizadas.

1.3. Biodiesel

1.3.1. Definición

La *American Society for Testing and Materials* (ASTM) define al biodiesel como un combustible formado por ésteres alquílicos de cadena larga de ácidos grasos, derivados de una materia prima lipídica renovable, como lo son los aceites vegetales o las grasas animales.

De acuerdo a la Comisión Nacional de Energía (CNE), el biodiesel es todo combustible líquido compuesto por una mezcla de ésteres alquílicos obtenidos mediante la reacción química de transesterificación, o conversión de ácidos grasos a ésteres metílicos o etílicos, de aceites vegetales, grasa animal o aceite comestible usado.

Su naturaleza renovable lo convierte en una de las fuentes de energía alternativas más prometedoras, siendo capaz de sustituir el uso del diesel (proveniente del petróleo) en los motores de combustión interna. Además se caracteriza por producir mucho menos monóxido de carbono, óxidos de azufre e hidrocarburos sin combustionar, que los combustibles fósiles^[13].

Por sus características este biocombustible (dependiendo del tipo de vehículo) puede utilizarse puro, o mezclado en alguna proporción con el petróleo diesel. En concentraciones que no superen el 20 % no se requieren de modificaciones en el motor del vehículo^[12].

1.3.2. Materias primas

La gran desventaja que presenta el biodiesel con respecto al diesel, es que su precio es entre 1,5 y 3 veces mayor. Esto se debe en gran medida al elevado costo de las materias primas, lo cual representa el 75 % del costo de producción del combustible^[14].

El potencial chileno se concentra en la producción de biodiesel de primera generación, es decir, a partir de aceites vegetales crudos de oleoginosas (canola y maravilla, principalmente), grasas animales y aceites comestibles en desuso. Pero de igual forma se estudia la producción de este biocombustible a partir de residuos agrícolas y forestales (segunda generación), y mediante la utilización de aceites provenientes de microalgas (tercera generación)^[9].

Algunos de los factores a considerar cuando se comparan las distintas materias primas son: competencia por comida, disponibilidad de tierras, deforestación, rendimiento, generación de subproductos, y por supuesto, el costo asociado.

El biodiesel obtenido a partir de aceites vegetales desechados se considera una opción prometedora para reemplazar al diesel, no solo por ser más económico que utilizar aceites vegetales frescos, sino que porque presenta propiedades bastante similares al diesel^[12].

1.3.3. Reacciones asociadas

Reacciones de transesterificación de triglicéridos

La transesterificación es el método más común para producir biodiesel debido a su simplicidad, y por lo mismo ha sido extensamente estudiado. En esta reacción una molécula de triglicérido (compuestos presentes en los aceites vegetales o grasas animales) se rompe y combina con un alcohol para formar metil ésteres y glicerol, todo esto en presencia de un catalizador.

Cuando la reacción de transesterificación con alcohol procede, el primer paso es la conversión de triglicéridos a diglicéridos, la cual es seguida por la subsecuente conversión de altos glicéridos a bajos glicéridos y finalmente a glicerol, produciendo una molécula de metil éster desde cada glicérido en cada paso, tal como se puede observar en la Figura 1.5.

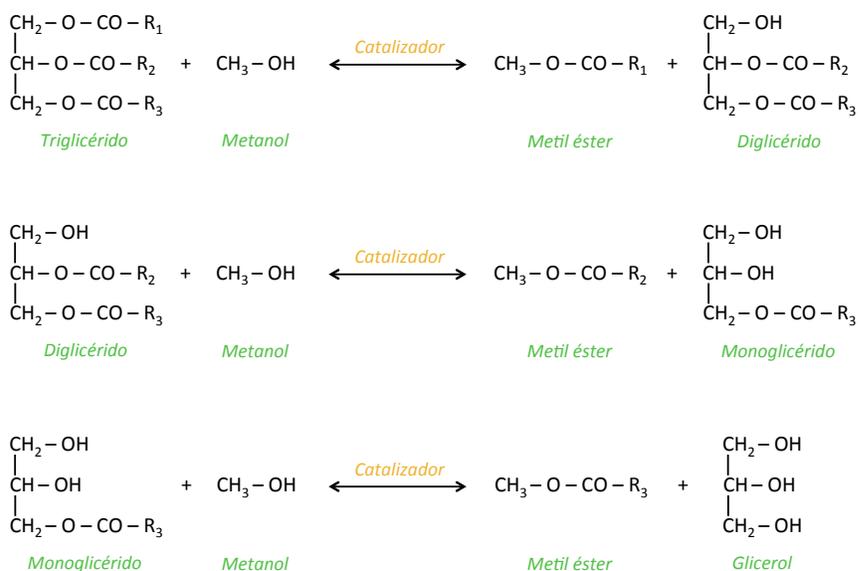


Figura 1.5: Pasos de la reacción de transesterificación^[13].

Cada molécula de triglicérido contiene tres cadenas de ácidos grasos de diferentes largos (comúnmente entre $\text{C}_{12}-\text{C}_{22}$) y saturaciones, que se representan por los radicales R_i en la Figura 1.5. Y dado el mecanismo de reacción, el biodiesel producido tendrá el mismo perfil lipídico (composición de ácidos grasos) que la materia prima utilizada.

Si el catalizador utilizado corresponde a una base, entonces el aceite y el alcohol no deben contener agua. En el caso contrario procederá la reacción de saponificación, que se representa en la Figura 1.6.

En presencia de agua el triglicérido reacciona con el catalizador básico, lo que no solo provoca una disminución de éste, sino que además da lugar a la formación de jabones.

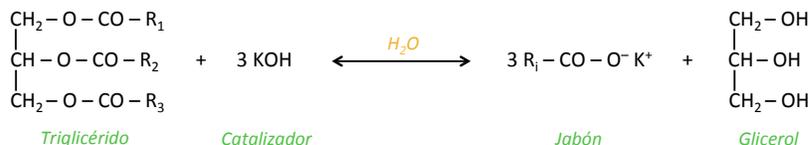


Figura 1.6: Reacción de saponificación^[13].

Por otra parte, los triglicéridos también deben contar con un bajo contenido de ácidos grasos libres, ya que al estar en presencia de agua estos compuestos pueden reaccionar con el catalizador básico. En la Figura 1.7 se indica esta reacción indeseable que, al igual que en el caso anterior, genera jabón como producto principal.

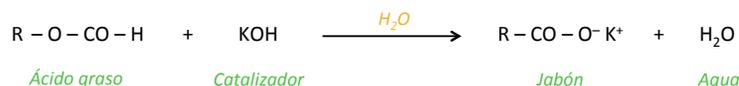


Figura 1.7: Reacción de neutralización de ácidos grasos^[13].

En ambas reacciones hay consumo de catalizador y disminución en el rendimiento del biodiesel. Otro problema asociado, es que el jabón formado dificulta la separación entre los metil ésteres y el glicerol.

Reacción de esterificación de ácidos grasos

Una manera de evitar la formación de jabón es someter al aceite vegetal a un proceso de pretratamiento, en el cual los ácidos grasos libres son reducidos mediante el uso de un catalizador ácido como ácido sulfúrico o sulfato férrico, como se muestra en la Figura 1.8



Figura 1.8: Reacción de esterificación^[13].

Esta reacción presenta la gran desventaja de producir agua, que como se mencionó con anterioridad, impide la esterificación de ácidos grasos y la transesterificación de glicéridos. Por lo tanto, resulta necesario remover el agua de la corriente de pretratamiento.

Variables que afectan a la reacción

La reacción de transesterificación se ve afectada por las condiciones de operación del sistema. Más aún, que la reacción sea completa o que se alcancen altas conversiones dependerá enteramente de la optimización de estos parámetros.

Todas las condiciones de operación son igual de importantes para alcanzar un biodiesel de alta calidad que cumpla con los estándares exigidos. Los parámetros que más afectan al proceso de transesterificación se mencionan a continuación^[14]:

1. Contenido de agua y ácidos grasos.
2. Tipo de alcohol y razón molar utilizada.
3. Tipo y concentración de los catalizadores.
4. Temperatura, presión y tiempo de reacción.
5. Velocidad y modo de agitación.
6. Efecto de usar co-solventes.

En la siguiente sección se ahondará sobre uno de los parámetros determinantes en el proceso de producción de biodiesel, el catalizador.

Catalizadores

La función de los catalizadores en la producción de biodiesel es aumentar la velocidad de reacción, permitiendo alcanzar mayor conversión y selectividad del producto deseado. Esto se relaciona con otra de sus cualidades, aumentar la solubilidad entre el alcohol y el aceite^[14].

En general, todos los catalizadores utilizados para la transesterificación de aceites vegetales se incluyen dentro de las siguientes categorías: catalizadores homogéneos, heterogéneos o enzimáticos^b. Algunos ejemplos de estos catalizadores son^[15]:

- **Homogéneos:** H_2SO_4 y HCl (ácidos); NaOH y KOH (básicos).
- **Heterogéneos:** ZnO/I_2 y $\text{TiO}_2/\text{SO}_4^{-2}$ (ácidos); CaO y $\text{KOH}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (básicos).
- **Enzimáticos:** lipasas de *Candida antarctica* y de *Rhizomucor miehei*.

Los catalizadores homogéneos actúan en la misma fase que la mezcla de reacción (líquida), en cambio los heterogéneos se encuentran en una fase diferente, usualmente sólida.

^bLas enzimas se pueden considerar catalizadores homogéneos o heterogéneos dependiendo de su movilidad.

En la Tabla 1.1 se resumen las ventajas y desventajas de la utilización de estos catalizadores, cuya adecuada selección será un parámetro importante para disminuir los costos de producción del biodiesel.

Tabla 1.1: Comparación entre los diferentes tipos de catalizador^[15].

Catalizador	Ventajas	Desventajas
Homogéneo ácido	<ul style="list-style-type: none"> - Esterificación y transesterificación simultáneas. - No se forman jabones. 	<ul style="list-style-type: none"> - Baja actividad catalítica. - Neutralización del catalizador. - Alto tiempo y temperatura de reacción.
Homogéneo básico	<ul style="list-style-type: none"> - Alta actividad catalítica. - Bajo costo. - Condiciones moderadas de presión y temperatura. 	<ul style="list-style-type: none"> - Sensible a los ácidos grasos libres y al agua. - Catalizador desechable. - Alto costo en agua en el lavado.
Heterogéneo ácido	<ul style="list-style-type: none"> - Esterificación y transesterificación simultáneas. - Catalizador reutilizable. - Poco contaminante. 	<ul style="list-style-type: none"> - Baja concentración de los sitios ácidos. - Problemas difusionales. - Alto costo.
Heterogéneo básico	<ul style="list-style-type: none"> - Alta selectividad. - Catalizador reutilizable y de alta vida útil. - No corrosivo. - Poco contaminante. - Separación simple. 	<ul style="list-style-type: none"> - Sensible a los ácidos grasos libres y al agua. - Alta razón molar aceite/alcohol, presión y temperatura. - Problemas difusionales. - Alto costo.
Enzimático	<ul style="list-style-type: none"> - No se forman jabones. - No genera contaminantes. - Purificación simple. 	<ul style="list-style-type: none"> - Degradación. - Alto costo.

Actualmente los procesos que dominan la industria de producción del biodiesel son aquellos que utilizan catalizadores homogéneos básicos, debido a la simplicidad de su operación y a que alcanzan altas conversiones rápidamente^[13]. Sin embargo, este proceso presenta grandes desventajas como el alto gasto de agua requerida para remover el catalizador, y consecuentemente, la pérdida de éste.

Se debe señalar que existen métodos no catalíticos para la reacción de transesterificación, siendo uno de los más importantes la utilización de metanol supercrítico (SCM). En este proceso se reemplaza el catalizador por altas presiones y temperaturas, para llevar a cabo la reacción.

1.3.4. Producción industrial

Como la mayoría de procesos químicos, la producción de biodiesel se puede generalizar mediante la secuencia de tres etapas generales: pretratamiento, reacción química y separación^[15].

La etapa de pretratamiento suele incluir una filtración, en la cual se remueven partículas, material coloidal, pigmentos, residuos de extracción y otras impurezas. Además se suele incluir una etapa de esterificación de ácidos grasos libres, la cual es fundamental si, por ejemplo, se utiliza aceite vegetal usado como materia prima.

Para llevar a cabo la reacción de transesterificación, se utiliza un reactor específico dependiendo de la operación de éste (batch o continua), o bien, dependiendo del catalizador a utilizar. Esto determinará las condiciones de operación requeridas para producir biodiesel.

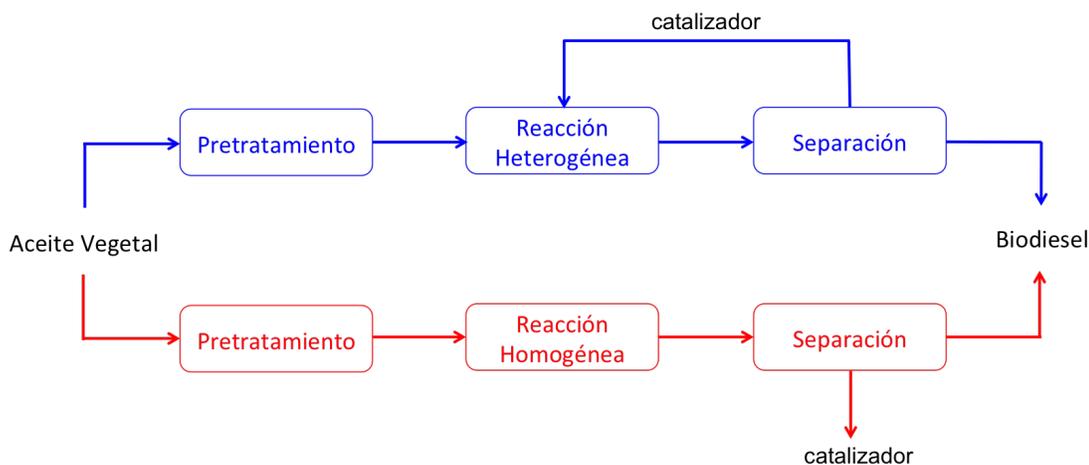


Figura 1.9: Esquema simplificado de los procesos de transesterificación.

La mezcla obtenida después del proceso de transesterificación contiene biodiesel, glicerol, alcohol no convertido, catalizador y glicéridos. Por lo mismo, para obtener un producto final de alta calidad se deben utilizar una serie de equipos de separación, tales como decantadores y columnas de destilación, los que aumentan el costo de operación.

En la Figura 1.9 se representan, de manera simplificada, los procesos que utilizan catalizadores homogéneos (en rojo) y heterogéneos (en azul), quedando establecida una de las principales diferencias entre ambos: la posibilidad de reutilizar el catalizador.

En el caso homogéneo, el catalizador se pierde en el proceso de purificación del biodiesel. En cambio, en el caso heterogéneo, el catalizador se encuentra inmovilizado (para reactores de lecho fijo), o es de fácil recuperación por ser sólido (para reactores discontinuos).

1.4. Presentación y objetivos del trabajo

El presente trabajo de memoria se enmarca dentro del Proyecto Fondecyt Regular N°1120729 a cargo del Dr. Gonzalo Águila Avilés, y que se titula “Estudio de nuevos catalizadores alcalinos soportados en TiO_2 y ZrO_2 para la producción de biodiesel”.

El proyecto tiene como objetivos principales los estudios de actividad y caracterización de los catalizadores heterogéneos para la producción de biodiesel, operando en un reactor batch, y utilizando como materia prima aceite de canola fresco. Sin embargo, se planteó la posibilidad de extenderlo al estudio del desempeño particular de uno de los mejores catalizadores, específicamente el catalizador de 15 %Na/ TiO_2 , utilizando para este estudio diferentes aceites vegetales usados como materia prima.

Los objetivos y desarrollo de esta investigación permiten conectar correctamente los estudios experimentales y una evaluación económica de una planta productora de biodiesel, tomando como base el catalizador anteriormente señalado.

Objetivo general

Realizar un estudio experimental y económico que permita valorizar los aceites vegetales desechados, al ser utilizados directamente como materia prima para la producción catalítica heterogénea de biodiesel.

Objetivos específicos

1. Estudiar la actividad del catalizador de 15 %Na/ TiO_2 , utilizando diferentes tipos de aceites vegetales usados (canola, maravilla, y soya).
2. Producir biodiesel utilizando una mezcla de aceites representativa del consumo nacional.
3. Diseñar un reactor continuo heterogéneo para la producción de biodiesel.
4. Comparar económicamente los procesos homogéneo y heterogéneo.

Capítulo 2

Producción de biodiesel

En este capítulo se aborda la producción heterogénea de biodiesel a escala de laboratorio, utilizando como materias primas aceites vegetales frescos (comerciales) y usados (preparados). Las condiciones de operación a utilizar fueron determinadas en etapas previas del proyecto^[16].

También se incluye un estudio del efecto que tienen el tipo y concentración de catalizador, además del tiempo de reacción, en la conversión de triglicéridos para formar metil ésteres.

2.1. Aceites vegetales usados

2.1.1. Definición

Para determinar el momento en que un aceite de cocina no puede continuar ocupándose en el proceso de fritura de alimentos, se cuenta con los siguientes indicadores:

- Contenido de ácidos grasos libres (AGL)
- Contenido de compuestos polares totales (CPT)

Se debe señalar que estos criterios son ampliamente utilizados en regulaciones internacionales, y en el caso particular de Chile, se encuentran normados en el artículo 266 del Decreto N°977 del Ministerio de Salud.

De acuerdo a la normativa chilena, los aceites no podrán ser utilizados cuando alcancen los siguientes límites^[17]:

- a) acidez libre expresada como ácido oleico superior al 2,5 %.
- b) punto de humo^a inferior a 170°C.
- c) contenido de compuestos polares totales superior al 25 %.

^aCorresponde a la temperatura a la que los productos de la descomposición del aceite se desprenden en concentración suficiente para hacerse visibles^[18].

En lo que sigue se denominará “usado” o “desechado” a todo tipo de aceite vegetal que cumpla las condiciones **a)** y/o **c)**. Esto se debe a que corresponden a los criterios más utilizados en la industria alimentaria, además que se cuenta con test certificados para cuantificar los ácidos grasos libres y compuestos polares, como se verá más adelante.

De esta forma los aceites no sólo se clasificarán de acuerdo a su origen vegetal (canola, maravilla y soya), sino que también a partir de su estado (fresco o usado). Y con el fin de facilitar esta categorización es que se define la *razón de alimentación* (RA), expresada en la Ecuación 2.1:

$$RA = \frac{V_{\text{aceite usado}}}{V_{\text{aceite fresco}} + V_{\text{aceite usado}}} \quad (2.1)$$

Este parámetro indica qué fracción del aceite alimentado al reactor está efectivamente usado. Si bien la calidad de los aceites se cuantifica mediante la composición de CPT y AGL, la razón de alimentación es útil, ya que incorpora ambos indicadores de forma implícita.

2.1.2. Preparación

El protocolo de preparación de aceites usados consistió en calentar un volumen de 850 [mL] de aceite vegetal fresco, durante ciclos de 5 horas a 190°C. Al término de cada ciclo se midieron los ácidos grasos libres^b y compuestos polares, utilizando los test L.R.S.M. de 3M y OleoTest[®], respectivamente.

Se realizaron tantos ciclos de calentamiento como fueron necesarios para cumplir alguno de los criterios de descarte de los aceites. En la Tabla 2.1 se incluyen los tiempos de calentamiento para cada tipo de aceite.

Tabla 2.1: Tiempo de calentamiento de aceites.

	Tiempo de calentamiento [h]
Canola	20
Maravilla	15
Soya	15

Con el fin de obtener una muestra representativa de los aceites de fritura desechados, se preparó una mezcla compuesta por 72 % de aceite de soya, 18 % de aceite de maravilla y 10 % de aceite de canola. Las proporciones de cada uno de estos aceites se basa en el consumo nacional, como se indica en la Figura 1.1, y se presume que estos mismos porcentajes se presentan en los aceites desechados.

^bLos aceites vegetales refinados contienen cierto porcentaje de ácidos grasos libres. Dicho porcentaje se incluye en el Anexo A.

2.1.3. Caracterización

Durante el proceso de calentamiento de los aceites se produce una serie de reacciones químicas como la hidrólisis, oxidación y polimerización, las cuales provocan la descomposición de los triglicéridos dando paso a la formación de ácidos grasos libres y compuestos polares, entre otras especies^[19,20].

Se ha estudiado que la formación de compuestos polares y ácidos grasos libres tiene una relación directa con el tiempo de calentamiento^[21,22], pero también dependerá de la composición de los aceites. En el Anexo A se incluyen los perfiles lipídicos de los tres tipos de aceite, a partir de los cuales se observa que los aceites de soya y maravilla están conformados mayormente por ácido linoleico. En cambio, el aceite de canola se constituye principalmente por ácido oleico.

El ácido linoleico se degrada entre 40 y 50 veces más rápido que el ácido oleico^[19], razón por la cual el aceite de canola tarda más tiempo en descomponerse que los aceites de soya y maravilla, tal como se observa en la Tabla 2.1.

La Tabla 2.2 muestra la caracterización de los aceites en cuanto a composición de ácidos grasos libres (AGL), compuestos polares (CPT) y humedad, medidas en el último ciclo de calentamiento.

Tabla 2.2: Caracterización de los aceites usados.

	Composición [%]		
	AGL	CPT	Humedad
Canola	$\leq 1,0$	> 24	-
Maravilla	$\leq 1,0$	> 24	-
Soya	$\leq 1,0$	> 24	-
Mezcla*	0,119	> 24	ND**

* Mezcla: 72 % aceite de soya, 18 % de maravilla y 10 % de canola.

** ND: no detectable.

Como se mencionó con anterioridad, las composiciones de AGL y CPT fueron obtenidas a partir de los test L.R.S.M. de 3M y OleoTest[®], respectivamente. Pero en el caso de la mezcla de aceites, los análisis de ácidos grasos libres y humedad se realizaron en el Instituto de Nutrición y Tecnología de Alimentos (INTA).

Los cuatro tipos de aceite estudiados superan el límite establecido para el contenido de compuestos polares, por lo cual debiesen ser descartados. Se puede notar que independientemente si el aceite se utiliza o no en el proceso de fritura de alimentos, se puede alcanzar el estado de “usado”. Esto se debe a que la presencia de alimentos sólo acelera la formación de compuestos polares^[19,23].

2.2. Producción catalítica de biodiesel

2.2.1. Preparación de catalizadores

Para este trabajo la reacción de transesterificación se llevó a cabo mediante el uso de los siguientes catalizadores:

- Na/TiO₂, que corresponde a un catalizador heterogéneo básico.
- NaOH, que corresponde a un catalizador homogéneo básico.

A continuación se presenta una breve descripción de la preparación de los catalizadores. Protocolo que se puede revisar en detalle, incluyendo materiales y procedimiento, en los Anexos B.1 y B.2.

Na soportado en TiO₂

Para llevar a cabo la reacción heterogénea se preparó un catalizador de 15 %Na/TiO₂, ya que de acuerdo a estudios previos, corresponde al sistema de sodio soportado en titania que presenta el mejor desempeño en la producción de metil ésteres.

La preparación de este catalizador sigue el método de impregnación húmeda^[24], el que consiste en poner en contacto una solución que contiene al metal que se quiere depositar, generalmente una sal soluble (denominada *precursor*), con el soporte sólido. El precursor solubilizado, al encontrarse en estado iónico, penetra fácilmente en los poros del soporte.

Hidróxido de sodio

La elección del catalizador homogéneo básico, NaOH, se basó en su vasto uso en los procesos de producción de biodiesel.

Para la preparación de este catalizador fue necesario disolver cristales de hidróxido de sodio en metanol, para lo cual se utilizó un matraz de aforo y un plato calefactor. La importancia de este último equipo radica en que al aumentar la temperatura se favorece la solubilidad del hidróxido en el alcohol.

2.2.2. Producción de metil ésteres

Después de haber preparado los aceites vegetales usados y los catalizadores, se pudo iniciar la producción de biodiesel. Este proceso se lleva a cabo en un reactor batch de vidrio de 250 [mL], equipado con un agitador magnético, un termómetro y una manta calefactora. Al

reactor se cargan 22 [mL] de aceite y 29 [mL] de metanol. En la Tabla 2.3 se incluyen las condiciones de operación utilizadas para llevar a cabo la reacción de transesterificación en los sistemas homogéneo y heterogéneo.

Tabla 2.3: Condiciones de reacción.

	Reacción de transesterificación	
	Homogénea	Heterogénea
Tipo de alcohol	Metanol	Metanol
Razón molar*	1:36	1:36
Catalizador	NaOH	15 %Na/TiO ₂
Concentración cat. [% p/p**]	1,36	6
Masa de sodio [g]	0,157	0,157
Temperatura [°C]	64	64
Tiempo de reacción [h]	2	2

* Relación molar entre el aceite y metanol.

** Referido a la masa de aceite.

Como se muestra en la Tabla 2.3 la temperatura de operación del reactor es de 64°C, correspondiente al punto de ebullición del metanol. Para evitar que el metanol se encuentre en fase gaseosa, resulta necesario incorporar un condensador al sistema de reacción, como se esquematiza en la Figura 2.1.

Una vez alcanzadas las 2 horas de reacción, se toman 6 muestras (de 0,5 [mL] cada una) desde el interior del reactor. Cabe destacar que la mezcla resultante contiene biodiesel, glicerol, aceite, metanol y catalizador, por lo cual se debe someter a un proceso de separación antes de realizar el análisis del biodiesel.

La separación se lleva a cabo tomando 200 [μ L] de muestra y que son inyectados en un vial, al cual se adicionan 600 [μ L] de una solución extractante consistente en *n*-hexano, que además contiene un compuesto patrón (eicosano, 5.000 [ppm]). Posteriormente el vial se agita y centrifuga con el fin de separar las fases.

Para determinar la concentración de biodiesel en la muestra, se toma una alícuota (en este caso de 0,1 [μ L]) desde la fase superior y se inyecta en el puerto de inyección del cromatógrafo de gases^c, como se señala en la Figura 2.1.

El cromatógrafo de gases acoplado a un espectrómetro de masas (detector) utilizado es de la marca Shimadzu, modelo GCMS-QP2010 Ultra, donde se utiliza una columna capilar marca Restex, modelo Rtx[®]-5MS, de 30 metros de largo y 0,25 milímetros de diámetro interno.

^cEquipo utilizado para separar, identificar y cuantificar los componentes volátiles de una mezcla.

Este equipo entrega una señal de intensidad de corriente en función de la carga eléctrica. Ambas magnitudes presentan una directa relación con la concentración y el peso molecular, respectivamente.

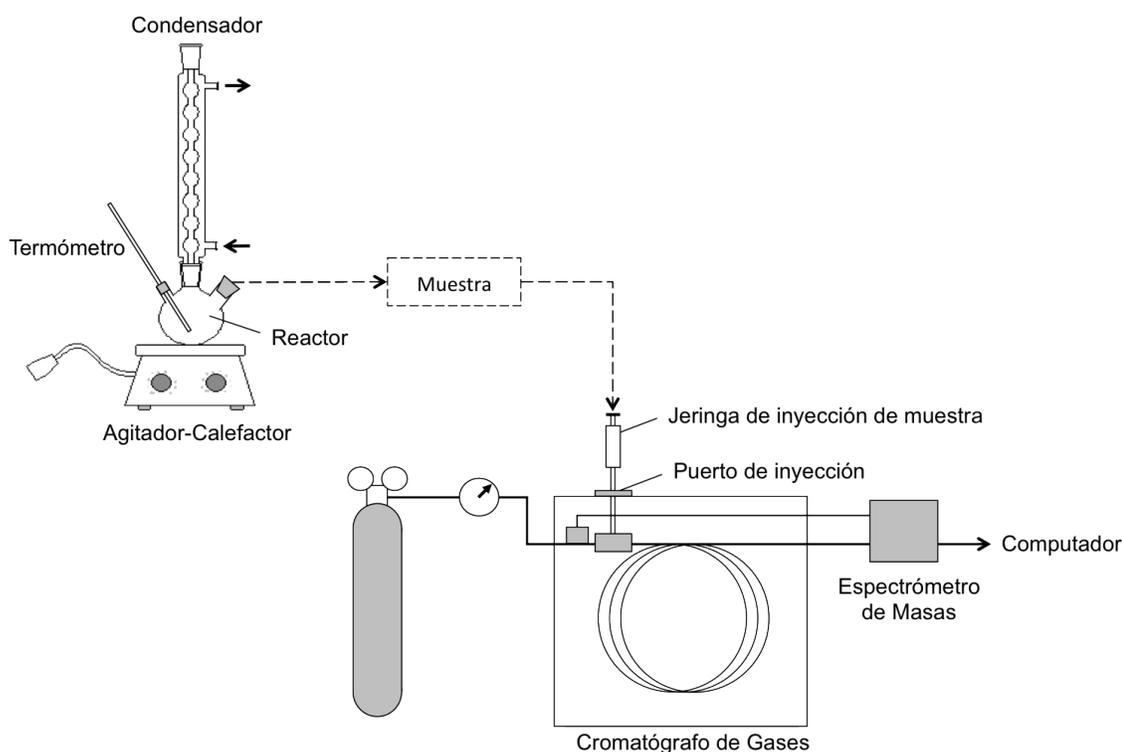


Figura 2.1: Diagrama de los sistemas de reacción y de análisis.

Será a partir de la concentración de metil ésteres entregada por el cromatógrafo de gases ($\delta_{\text{biodiesel}}$ medida en [g/mL].), y de la Ecuación 2.2, que se determina la conversión de biodiesel en cada experimento.

$$X \approx \frac{\delta_{\text{biodiesel}} \cdot n}{\rho_{\text{aceite}}} \cdot 100 \% \quad (2.2)$$

Expresión^d en la que n es el factor de dilución, el cual se puede calcular usando el valor total del n -hexano y eicosano dividido por el volumen de la muestra de metil ésteres, resultando para este caso $n = 3$. Y en donde ρ_{aceite} corresponde a la densidad del aceite vegetal.

Del Anexo A, se observa que las densidades de los aceites vegetales son bastante similares, con lo cual se puede concluir que la definición de conversión permitirá comparar en forma directa el desempeño de los diferentes tipos de aceite, independiente del origen o calidad, en el proceso de producción de metil ésteres.

^dEn el Anexo C.1 se incluye la deducción de la Ecuación 2.2.

2.2.3. Actividad catalítica

Desempeño del catalizador

En esta sección se incluye la actividad del catalizador de 15%Na/TiO₂, medida como la conversión hacia biodiesel, para distintos tipos de aceite. En la Figura 2.2 se observa que la mayor producción para aceites frescos (RA = 0) se alcanza con el aceite de soya, seguido por la maravilla y finalmente el de canola, resultados que concuerdan con los reportados para otro catalizador heterogéneo básico^[25]. Lo anterior, debido a que el aceite de soya presenta mayor concentración ácidos grasos con cadenas cortas, favoreciendo el contacto de estos con el catalizador. Por el contrario, las cadenas más largas producen impedimento estérico^[25].

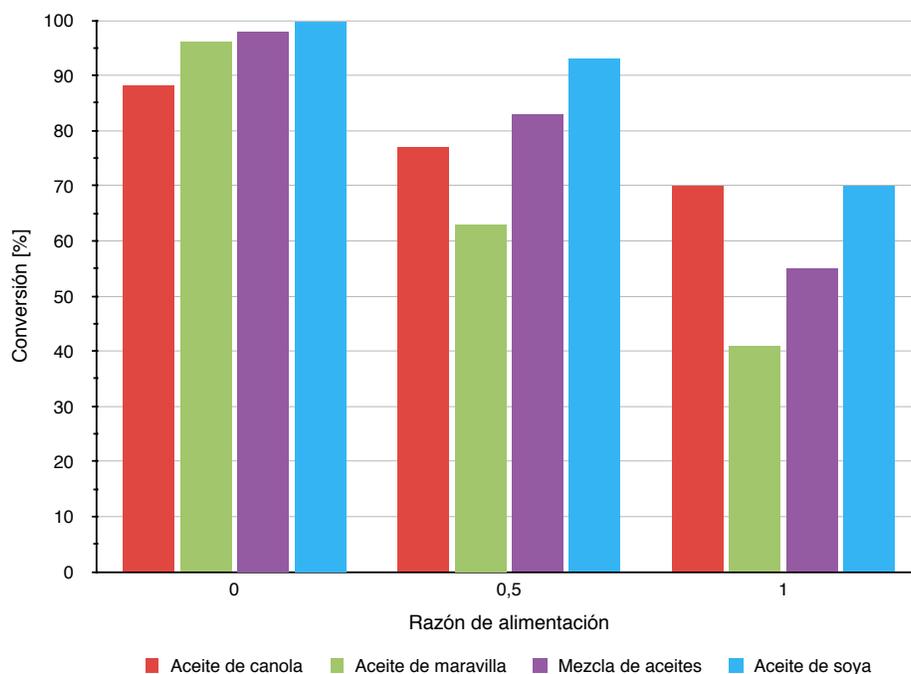


Figura 2.2: Conversiones alcanzadas utilizando distintos tipos de aceite.

Otro comportamiento que se observa a simple vista, es que las conversiones alcanzadas por la mezcla de aceites están acotadas (inferior y superiormente) por los aceites de maravilla y soya. Este resultado es coherente, ya que la mezcla está formada casi en su totalidad (90% del volumen) por estos tipos de aceite, aunque se esperaría un comportamiento más cercano al aceite de soya por ser su principal componente (72% del volumen).

En la Figura 2.2 se muestra un decaimiento en la conversión a medida que aumenta el porcentaje de aceite usado (RA = 0,5 y 1), para lo cual se proponen dos posibles explicaciones: disminución en los triglicéridos disponibles y desactivación del catalizador.

Para el caso de la disminución de los triglicéridos disponibles, la discusión se puede simplificar si se consideran solamente la presencia de los ácidos oleico y linoleico, que como se mencionó, corresponden a los principales constituyentes de los aceites en estudio. Cambiar el enfoque basado en el origen vegetal, por uno centrado en la composición de los aceites, permite extrapolar los resultados obtenidos para otros tipos de aceite con similares características.

El decaimiento pronunciado en la conversión al utilizar aceites de maravilla y soya, se debe principalmente a la sensibilidad ante el calor que presenta el ácido linoleico^[21]. Por el contrario, el ácido oleico es más resistente a los efectos de la oxidación^[19] y de la temperatura^[21]. Más aún, al calentar el aceite de canola se produce un aumento en el porcentaje de ácido linoleico^[23], explicando así por qué el aceite de canola presenta una disminución más leve en la conversión. Ambos comportamientos se observan claramente en la Figura 2.2.

Con respecto a la desactivación del catalizador^e, se ha demostrado que otros catalizadores heterogéneos básicos presentan alguno de los siguientes problemas:

- Envenenamiento de los sitios activos por la presencia de ácidos grasos libres^[26].
- Taponamiento de los poros debido a la formación de glicerina^[27].
- Lixiviación de la especie activa durante la reacción^[25,28].

Cada uno de estos fenómenos de desactivación generarán disminución en la producción de metil ésteres, la cual será más significativa si la operación se lleva a cabo de forma continua, o se repiten operaciones batch.

Modificación en las condiciones de operación

Cambio de catalizador

El primer cambio estudiado consistió en el reemplazo del catalizador heterogéneo por uno homogéneo (hidróxido de sodio, NaOH) manteniendo el resto de los parámetros constantes, como se muestra en la Tabla 2.3. Incluso la masa de sodio (correspondiente a la especie activa) cargada al reactor fue la misma que en el caso heterogéneo. De esta forma se puede comparar el desempeño de ambos catalizadores bajo las mismas condiciones de operación.

Para estudiar la actividad del hidróxido se utilizó la mezcla de aceites frescos ($RA = 0$), con lo cual se alcanzó una conversión del 100 % a las 2 horas de comenzada la reacción. Bajo estas mismas condiciones, para el caso heterogéneo, se logró una conversión del 97 %. A partir de estos resultados se confirma que es el sodio el agente activo para esta reacción.

^eSe debe aclarar que en este trabajo no se incluyen estudios de la desactivación del catalizador heterogéneo.

Si bien las mediciones de conversión se realizaron a las 2 horas, esto no significa necesariamente que el proceso homogéneo alcance la conversión máxima en este tiempo. Es más, en estudios previos se determinó que la conversión máxima se alcanza a los 15 minutos.

El cargar la misma masa de sodio en ambos sistemas no asegura que la disponibilidad de los átomos del metal sea la misma. Esto se debe a que en el caso homogéneo el sodio se encuentra en estado iónico, pudiendo contactarse directamente con los reactivos. Por el contrario, en el catalizador heterogéneo el sodio se encuentra formando pequeños cristales, provocando que sólo los átomos superficiales interactúen con los reactantes.

Realizar estudios de dispersión del metal sobre el soporte indicarían cual es la disponibilidad efectiva de los átomos del metal en la superficie del catalizador^[29], pudiendo determinarse así la masa de sodio necesaria para preparar el catalizador homogéneo, y con esto comparar los catalizadores en igualdad de condiciones.

Aumento en el tiempo de reacción y la masa de catalizador

Las modificaciones en las condiciones de operación, estudiadas en el sistema heterogéneo, fueron el aumento en el tiempo de reacción y la masa de catalizador. Los resultados obtenidos, utilizando la mezcla de aceites usados (RA = 1), se incluyen en la Tabla 2.4.

El tiempo de reacción es una variable importante en el proceso en particular en un reactor batch, ya que determina la conversión alcanzada. Por lo cual se esperaría que al duplicar el tiempo de reacción aumente la producción de biodiesel, lo que se cumple, pasando desde un 55 % a un 84 % de conversión.

Tabla 2.4: Variación en condiciones de operación.

$W_{\text{catalizador}}$ [g]	$t_{\text{reacción}}$ [h]	X [%]
1,2	4	84
2,4	2	84

En la Tabla 2.4 también se observa que el duplicar la masa de catalizador se alcanza una conversión del 84 %, lo cual puede explicarse por el aumento en los sitios activos disponibles, aumentando las probabilidades de que los reactantes se contacten con el sodio.

Cabe destacar que las condiciones de operación utilizadas corresponden a la optimización para el aceite de canola^[30], lo cual no implica que también sean las condiciones óptimas para el caso de la mezcla de aceites. Este hecho se corrobora con el efecto que tiene el aumento en la masa de catalizador, indicando que el óptimo para este sistema se encontrará entorno a los 2,4 gramos de catalizador. Este parámetro, al igual que el resto, se estudian meticulosamente con el fin de maximizar la constante cinética^[30], o la conversión^[31].

2.3. Cinética de reacción

2.3.1. Fenomenología

Una reacción de catálisis heterogénea se puede representar mediante una serie de etapas sucesivas, las cuales se mencionan a continuación:

1. Transferencia de masa de los reactivos desde el seno del líquido hacia la superficie exterior del catalizador.
2. Difusión de los reactantes al interior de los poros del catalizador.
3. Adsorción de los reactantes sobre la superficie del catalizador.
4. Reacción sobre la superficie de catalizador.
5. Desorción de los productos hacia la fase fluida cercana a la superficie.
6. Difusión de los productos a través de los poros del catalizador,.
7. Transferencia de masa de los productos desde la superficie externa de la partícula al seno de la fase líquida.

La velocidad total de reacción será igual a la velocidad del paso más lento, o etapa limitante. Esta etapa se determina mediante estudios cinéticos, los cuales consisten en modificar algunas condiciones del sistema como la temperatura, la velocidad superficial y el tamaño de partícula, variables que afectan de distinta forma a la difusión externa, difusión interna y reacción superficial^[32].

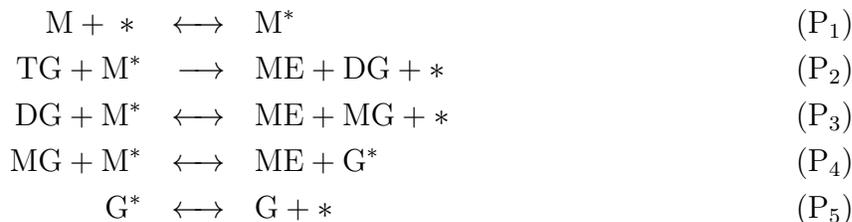
En el proceso de transesterificación heterogénea es de particular importancia la cinética intrínseca (velocidad asociada a los fenómenos superficiales), la cual se determina eliminando los efectos de transporte entre las distintas interfases del sistema.

Como los reactivos (metanol y aceite) son inmiscibles entre sí se produce una resistencia en la interfase líquido-líquido, la cual desaparece si se utilizan co-solventes^[28], o bien, cuando se alcanzan conversiones superiores al 55 %^[33]. Por otro lado, las resistencias externa e interna en la interfase líquido-sólido se pueden eliminar aumentando el flujo de alimentación y disminuyendo el diámetro de partícula catalítica, respectivamente^[34].

2.3.2. Mecanismo de reacción

Para catalizadores heterogéneos utilizados en la producción de biodiesel, se han reportado cinéticas intrínsecas desarrolladas a partir de los mecanismos de Langmuir-Hinshelwood^[25] y de Eley-Rideal^[34]. Para efectos de este trabajo se utiliza este último mecanismo, por dos razones: I. Es más sencillo que el mecanismo L-H; y II. Las constantes cinética y de equilibrio reportadas se estimaron en ausencia de efectos difusionales^[34].

De acuerdo al mecanismo E-R el metanol (M) se adsorbe en el sitio activo (*) del catalizador, entonces el triglicérido (TG) desde la fase líquida reacciona con el metanol para generar un metil éster (ME) y un diglicérido (DG). Luego, el diglicérido reacciona con otra molécula de metanol adsorbida, formando un monoglicérido (MG) y otro metil éster. Finalmente, el monoglicérido reacciona con otra molécula de metanol y produce el último metil éster y glicerol (G), el cual eventualmente se desorbe del sitio activo. A continuación se esquematiza este mecanismo:



La reacción del triglicérido con el metanol (P₂) constituye la etapa controlante, además se asume que el resto de los pasos se encuentran en estado de equilibrio, y a partir de estas consideraciones se deriva la Ecuación 2.3, expresión correspondiente a la cinética intrínseca.

$$-r'_{\text{TG}} = \frac{k \left(C_{\text{TG}} \cdot C_{\text{M}} - \frac{1}{K} \cdot \frac{C_{\text{ME}}^3 \cdot C_{\text{G}}}{C_{\text{M}}^2} \right)}{1 + K_{\text{M}} \cdot C_{\text{M}} + K_{\text{G}} \cdot C_{\text{G}}} \quad (2.3)$$

2.3.3. Ley cinética

Utilizando los valores reportados para los parámetros cinético y de equilibrio (k , K , K_{M} y K_{G}) en la Ecuación 2.3, además de la razón molar entre el metanol y el aceite (36:1), se construye la Figura 2.3, en la cual se observa claramente la dependencia cuasi-lineal entre la velocidad de reacción y la concentración de triglicéridos.

Tabla 2.5: Constantes cinéticas ajustadas (60°C).

Catalizador	Mecanismo	k' [$\text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$]
$\text{Ca}(\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_3)_2/\text{CaCO}_3$	L-H	$9,1 \cdot 10^{-6}$
KF/hidrotalcitas*	E-R	$3,1 \cdot 10^{-5}$

* Hidrotalcitas de Ca-Mg-Al.

En esa misma figura se incluye una cinética de primer orden respecto a la concentración de triglicéridos (velocidad ajustada), la cual se asemeja bastante bien al comportamiento real de la velocidad de reacción ($R^2 = 0,999$). En la Tabla 2.5 se incluyen las constantes cinéticas ajustadas para cinéticas de primer orden, considerando dos catalizadores heterogéneos utilizados en reactores de lecho empacado para la producción de biodiesel^[25,34].

Como el comportamiento presentado en la Figura 2.3 también es válido para cinéticas obtenidas a partir del mecanismo L-H, se puede inferir que (en sistemas similares) la reacción de transesterificación se puede modelar mediante una cinética de pseudo-primer orden ($-r'_{TG} = k' \cdot C_{TG}$).

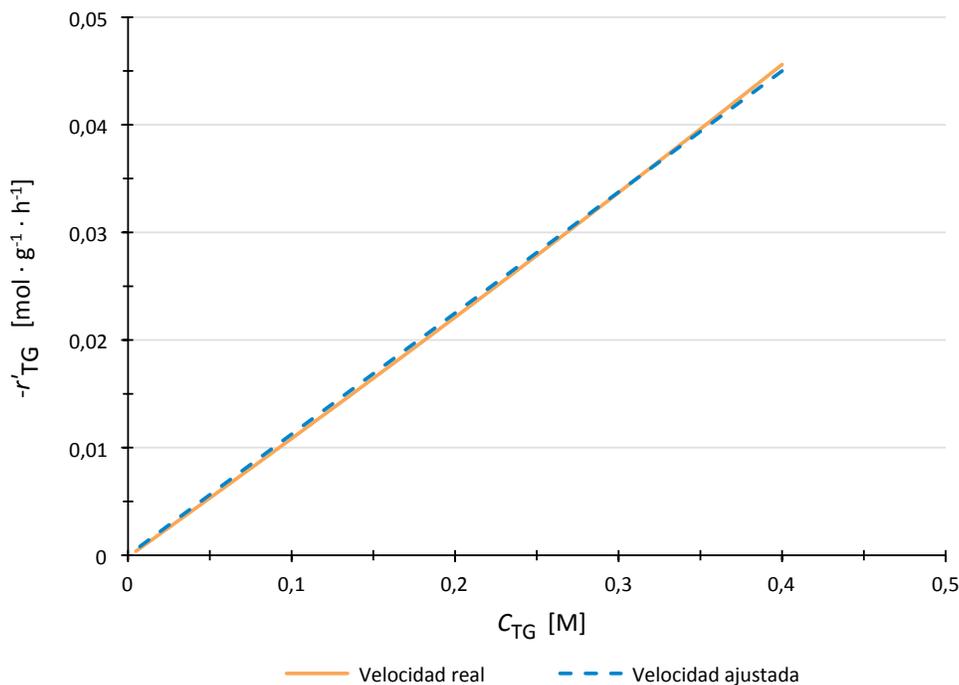


Figura 2.3: Cinética intrínseca obtenida a partir del mecanismo de Eley-Rideal.

En el Anexo C.2 se muestra cómo calcular la constante cinética mediante el uso de la ley cinética y los datos de actividad del catalizador, permitiendo comparar diferentes escenarios. Y es precisamente el peor de estos (RA= 1) el escogido para continuar este estudio, dado que es el más representativo entre los aceites vegetales desechados. En la Tabla 2.6, se observa que el grado de degradación de los aceites tiene un efecto directo en la constante cinética, razón por la cual disminuye la conversión alcanzada al aumentar el porcentaje de aceite usado.

Tabla 2.6: Constantes cinéticas para mezcla de aceites.

RA	$t_{\text{reacción}}$ [h]	X [%]	k' [$\text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$]
0	2	98	$2,3 \cdot 10^{-5}$
0,5	2	83	$1,0 \cdot 10^{-5}$
1	2 (4)	55 (84)	$5,0 \cdot 10^{-6}$

El suponer una cinética de pseudo-primer orden ha sido reportado por otros autores, y se sustenta en gran medida en el exceso de metanol utilizado en el proceso^[26,35,36].

Capítulo 3

Diseño de un reactor heterogéneo

La selección y diseño de un reactor heterogéneo dependerá del tipo de proceso que se lleve a cabo, además de una serie de variables de proceso fundamentales como lo son el tiempo de residencia, la temperatura, la presión, la transferencia de masa entre diferentes fases, las propiedades de los reactivos, y la disponibilidad de catalizador. La optimización de estas condiciones permitirá obtener un producto de alta calidad, y al menor costo posible.

Un procedimiento general para el diseño de reactores^[37] se presenta a continuación:

1. Recopilar datos cinéticos y termodinámicos de la reacción deseada, además de las propiedades fisicoquímicas del sistema. Esta información puede ser obtenida a partir de literatura, por estimaciones o, si es necesario, medidas en el laboratorio.
2. Escoger el reactor adecuado, en base a la experiencia con reacciones similares, o bien, proveniente de estudios a escala de laboratorio o planta piloto.
3. Realizar una selección inicial de las condiciones de operación que permitan alcanzar la conversión deseada. De particular importancia es la elección del catalizador, ya que será determinante en el dimensionamiento del reactor.
4. Dimensionar el reactor y estimar su desempeño.
5. Seleccionar los materiales de construcción y realizar un diseño mecánico preliminar.
6. Determinar el costo de capital y operación del diseño propuesto, y repetir los pasos del 3 al 6, hasta encontrar el diseño óptimo.

Se debe recordar que tanto el procedimiento como los valores a los cuales hace referencia el primer paso, se incluyeron en el Capítulo 2.

Para este capítulo corresponde abordar los pasos del 2 al 5, aunque también se ahondará someramente en el paso 6. Lo anterior, debido a que se diseñarán dos configuraciones del reactor, cuya elección estará sujeta a los costos de cada una.

3.1. Unidad de reacción

3.1.1. Elección del reactor

El proceso heterogéneo de producción de metil ésteres resulta complejo, dado que comprende un sistema de reacción multifase (líquido-líquido-sólido), el cual es susceptible a efectos difusionales y térmicos. Por lo cual se debe escoger un reactor que favorezca el contacto entre la fase fluida y el catalizador, como por ejemplo, los reactores de lecho fijo, lecho móvil y lecho fluidizado.

El reactor de lecho fijo (o empacado) presenta características únicas y valiosas en comparación a los otros tipos de reactores. Uno de estos atributos es su simplicidad, ya que típicamente corresponde a un contenedor cilíndrico relleno con partículas catalíticas, presentando un menor costo de operación y mantención que los reactores de lecho móvil o fluidizado^[38]. Otra ventaja, es que son flexibles en cuanto a las condiciones de operación, y por consiguiente, en la conversión alcanzada. No obstante, presenta desventajas, siendo la más significativa la dificultad de regenerar o reemplazar el catalizador^[39].

Todas las características mencionadas anteriormente, lo posicionan como uno de los reactores más utilizados en la industria química, y por lo mismo, es el escogido para desarrollar este proyecto.

Un antecedente que se debe mencionar, y que viene a reforzar la elección del equipo, es que a nivel industrial el proceso Esterfip-HTM (comercializado por la empresa Axens) utiliza reactores de lecho empacado para la producción de biodiesel. Aquellas plantas que cuentan con esta tecnología, son capaces de producir más de 200.000 [t] de este combustible al año^[40].

Tabla 3.1: Condiciones de operación del proceso Esterfip-HTM.

	Condiciones de operación ^[41]
Catalizador	ZnO · Al ₂ O ₃
Forma del pellet	cilindro extruído
Diámetro de partícula [mm]	2,4
Temperatura [°C]	210 – 250
Presión [bar]	30 – 50
Razón másica*	0,5 – 10
Velocidad espacial** [h ⁻¹]	0,3 – 3

* Relación másica entre el aceite y metanol.

** Calculada como flujo volumétrico de aceite dividido el volumen de catalizador.

El catalizador utilizado corresponde a una mezcla de óxidos de zinc y aluminio, el cual facilita la reacción de transesterificación sin pérdida de éste. La reacción se lleva a cabo a presión y temperatura altas, y con exceso de metanol, como se señala en la Tabla 3.1.

3.1.2. Modelo general

La fenomenología que afecta al comportamiento de un reactor incluye la reacción química, las transferencias de masa y calor, además de la fluidodinámica. Por lo tanto, resulta necesario que la modelación y diseño de reactores incorpore estos fenómenos, lo cual da paso a los planteamientos de balances de masa, energía y momentum.

El grado de sofisticación de cada una de estas ecuaciones, tendrá que ver con el costo computacional asociado al diseño y con el nivel de aproximación requerido^[38]. Como lo que se desea es un diseño preliminar de un reactor de lecho empacado, se podrán relajar ciertas características del modelo general, las cuales se describen a continuación.

Modelo pseudo-homogéneo

Una de las clasificaciones más usadas para los modelos de reactores de lecho empacado es la de diferenciar entre modelo pseudo-homogéneo y heterogéneo. En el primero, no se considera explícitamente la presencia del catalizador, mientras que en el segundo, se realizan los balances considerando las fases líquida y sólida^[38].

Si bien con el modelo heterogéneo es posible diseñar de manera más precisa el catalizador e incorporar el test de hipótesis de etapa limitante, haciéndolo flexible ante estos casos, presenta un nivel de complejidad superior. Es por esto mismo, que el modelo pseudo-homogéneo es el más utilizado en el diseño de reactores^[42].

Operación isotérmica

En los reactores industriales frecuentemente se logra una operación muy cercana a la adiabática, sin embargo, es posible alcanzar la isothermicidad cuando los reactivos se encuentran lo suficientemente diluidos, o el calor de reacción es muy bajo (e.g. isomerización de *n* – butano, $\Delta H^\circ = -6,7$ [kJ/mol]). Incluso cuando el calor de la reacción es moderado ($|\Delta H| > 36$ [kJ/mol]), es posible aproximarse a la operación isotérmica mediante la adición o remoción de calor del reactor^[43].

Para la reacción de transesterificación se han reportado^[25] valores de entalpía entre 16,3 y 23,5 [kJ/mol], por lo cual es razonable suponer que el reactor de lecho empacado opera en régimen isotérmico, o al menos, cercano a éste.

Operación isobárica

El balance de momentum se obtiene a partir de la aplicación de la segunda ley de Newton a un elemento de fluido en movimiento, balance que se suele reducir al efecto de la caída de presión en reactores químicos. Para el caso de lechos empacados porosos, este fenómeno se suele cuantificar mediante la ecuación de Ergun^[42].

Sin embargo en la mayoría de los reactores de lecho fijo la caída de presión es pequeña, por lo cual se ignoran sus efectos^[38,43]. Esto tiene más sentido considerando el sistema en estudio, en donde la fase fluida corresponde a líquidos incompresibles.

Cabe destacar que uno de las mayores consideraciones en el diseño de reactores de lecho empacado es el *trade-off* entre la caída de presión y los efectos difusionales^[44], como se verá más adelante.

3.1.3. Modelo simplificado

A partir de las consideraciones hechas previamente, el modelo del reactor de lecho empacado a utilizar se representa mediante la Ecuación 3.1, en la cual se considera la operación en estado estacionario.

$$\frac{1}{r} \cdot \frac{\partial}{\partial r} \left(r \cdot \mathcal{D}_r \cdot \frac{\partial C_{\text{TG}}}{\partial r} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(\mathcal{D}_z \cdot \frac{\partial C_{\text{TG}}}{\partial z} \right) - u_z \cdot \frac{\partial C_{\text{TG}}}{\partial z} + r_{\text{global}} = 0 \quad (3.1)$$

En esta ecuación C_{TG} corresponde a la concentración de triglicéridos, \mathcal{D}_r al coeficiente de dispersión radial, \mathcal{D}_z al coeficiente de dispersión axial, u_z a la velocidad lineal y r_{global} a la velocidad global de reacción.

La Ecuación 3.1 incorpora efectos dispersivos^a, convectivos y cinéticos, cada uno de los cuales estará sujeto a la operación misma del reactor. Por lo mismo, la elección adecuada en las condiciones de operación permitirá desprestigiar algunos de estos fenómenos.

Dispersión radial

Los gradientes radiales de u_z dependen de la relación entre el diámetro del reactor y del pellet, obteniéndose perfiles radiales de velocidad casi planos cuando el diámetro del reactor (d_r) es 30 veces mayor al diámetro de la partícula (d_p). Y son precisamente los gradientes de velocidad los responsables de los perfiles radiales de concentración y temperatura^[43].

Dispersión axial

En general los reactores de tamaño industrial operan con altos flujos, o bien, son lo suficientemente largos para considerar que la dispersión longitudinal es desprestigiable en comparación con los efectos convectivos. Una regla general para asegurar esto, es que la altura del lecho catalítico (h_l) debe ser 150 veces más grande que el pellet^[45]. Un criterio más formal para desprestigiar la dispersión axial se incluye en el Anexo D.1.

^aEl fenómeno de dispersión de un líquido que fluye a través de un lecho de partículas, es la consecuencia del efecto combinado de la difusión molecular y la convección en los espacios entre partículas.

Velocidad global de reacción

Para incluir los fenómenos de reacción química y transferencia de masa (interna y externa) que afectan a la velocidad de consumo de triglicéridos, sin determinar cual de ellos corresponde a la etapa limitante, se incorpora el *factor de efectividad total*, el cual se puede definir^[32] como:

$$\Omega = \frac{\text{velocidad con resistencia difusional}}{\text{velocidad sin resistencia difusional}}$$

Por lo cual, la velocidad global (u “observada”) se expresará como:

$$r_{\text{global}} = \Omega \cdot r_{\text{TG}}$$

En el Anexo D.2 se incluye una expresión matemática para Ω , en la que se explicita el estrecho vínculo entre el diseño del reactor y del catalizador. Esto se debe a que las características físicoquímicas del fluido y del catalizador, mediante el factor de efectividad total, influyen directamente el término cinético.

Aplicando todas estas consideraciones en la Ecuación 3.1, el balance de masa es:

$$u_z \cdot \frac{\partial C_{\text{TG}}}{\partial z} = \Omega \cdot r_{\text{TG}} \quad (3.2)$$

Ecuación, que en conjunto con una adecuada ley cinética, permitirá dimensionar un reactor de lecho empacado. Las expresiones de velocidad, al igual que Ω , pueden incorporar características tanto del catalizador (dispersión y carga del metal), como del lecho catalítico (dilución y densidad)^[46].

Se debe mencionar que la Ecuación 3.2 se construyó en base a una serie de hipótesis o supuestos, que al considerar el diseño del reactor como un problema de optimización, corresponderían a las restricciones de éste.

Algunas de las restricciones están dadas por la termodinámica de la reacción, pero la gran mayoría se debe a relaciones entre las dimensiones del catalizador y el reactor, lo cual establece ciertos criterios de diseño, como los incluidos en la Tabla 3.2.

Tabla 3.2: Resumen de criterios.

Fenómenos	Criterio
Dispersión radial	$d_r > 20 \cdot d_p$
Dispersión axial	$h_l > 150 \cdot d_p$

Para que el modelo desarrollado genere una aproximación realista del desempeño del reactor de lecho empacado, será fundamental cumplir con los criterios.

3.1.4. Ecuación de diseño

A partir del modelo simplificado, utilizando las condiciones de borde correctas, se establece la ecuación de diseño^b del reactor:

$$W = -\frac{v_0}{\Omega \cdot k'} \cdot \ln(1 - X) \quad (3.3)$$

Esta expresión es ventajosa, ya que permite obtener estimaciones rápidas de la masa del lecho catalítico requerida para alcanzar conversiones dadas, y examinar la influencia de las condiciones de operación en el desempeño del reactor.

Para este estudio se considera como única variable a Ω , fijando el resto de parámetros como:

- $k' = 5,0 \cdot 10^{-6} \text{ [m}^3 \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}\text{]}$
- $X = 0,988$
- $v_0 = 3,6 \cdot 10^{-3} \text{ [m}^3 \cdot \text{s}^{-1}\text{]}$

La obtención de la constante cinética (k') se incluyó en el capítulo anterior. Por otro lado, los valores de conversión (X) y flujo volumétrico (v_0) corresponden al caso base^[47] a utilizar en la comparación económica, que se desarrolla en el siguiente capítulo.

Suponiendo ausencia de problemas difusionales ($\Omega = 1$), se puede calcular la masa de catalizador necesaria para alcanzar una conversión del 98,8 %, si se utilizan como materia prima aceites con distintos niveles de uso.

Tabla 3.3: Masas de catalizador para mezcla de aceites.

RA	$k' \text{ [m}^3 \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}\text{]}$	$W \text{ [kg]}$
0	$2,3 \cdot 10^{-5}$	700
0,5	$1,0 \cdot 10^{-5}$	1.500
1	$5,0 \cdot 10^{-6}$	3.200

En la Tabla 3.3 se observa el aumento en la masa de lecho catalítico, necesaria para alcanzar una conversión del 98,8 %, a medida que aumenta el grado de degradación del aceite. Cabe destacar que la calidad del aceite se incorpora al diseño del reactor solamente a través de la constante cinética, la cual no incluye los efectos de la desactivación en un régimen continuo de operación.

Por lo mismo, para este caso, la masa de catalizador estará subestimada, no sólo por no considerar las limitaciones de transporte, sino que también por no incluir el efecto de la desactivación del catalizador en el tiempo. Este último fenómeno no está incluido en el modelo, puesto que no se realizaron estudios al respecto.

^bLos detalles de esta deducción se encuentran en el Anexo D.3.

3.2. Partículas catalíticas

3.2.1. Propiedades

Para el diseño de reactores se deben tener en cuenta algunas de las propiedades físicas del catalizador, así como sus propiedades químicas. Entre las propiedades que pueden afectar el desempeño del reactor se encuentran: forma, tamaño, composición, porosidad y resistencia mecánica y térmica^[37]. En este caso, se consideraron las primeras tres.

Forma y tamaño

Los catalizadores sólidos son utilizados en una gran variedad de formas incluyendo: polvo, figuras irregulares, figuras regulares (esferas, cilindros, anillos, láminas, etc.), y en geometrías más complejas como los monolitos^[48].

Tabla 3.4: Diferentes tipos de partículas catalíticas.

Forma	Técnica	d_p [mm]
Esférica	Granulación	1 – 10
Cilíndrica	Extrusión	1 – 50
Genérica	Pelletizado	3 – 15

La morfología más adecuada debe seleccionarse cuidadosamente, ya que debe ajustarse a las propiedades del material activo, y a los requerimientos específicos de la reacción química y el reactor catalítico^[29]. En la Tabla 3.4, se incluyen partículas de diferentes formas y tamaños que se utilizan en reactores de lecho empacado^[49].

Composición

Como se ha mencionado antes, el catalizador en estudio es sodio soportado en titania (15 %Na/TiO₂), es decir, corresponde a un metal soportado. Aquellas aplicaciones industriales que utilizan este tipo de catalizadores suelen emplear partículas esféricas o cilindros extruídos^[29]. Un ejemplo es el proceso Esterfip-HTM, que de acuerdo a lo presentado en la Tabla 3.1, utiliza cilindros extruídos de 2,4 [mm] de diámetro.

Si bien la técnica de extrusión es menos costosa que el pelletizado, el problema radica en que las partículas extruídas presentan una menor resistencia a la abrasión (especie de erosión) que los pellets^[29]. Esto provoca que parte del catalizador sea arrastrado como polvo, pudiendo acarrear problemas en los siguientes equipos del proceso^[37].

Por todo lo mencionado, se determinó que las partículas más adecuadas son los gránulos esféricos y pellets cilíndricos, y ahora se debe determinar cual presenta un mejor desempeño.

3.2.2. Elección del tipo de partícula

La elección del tamaño de partícula no es una tarea fácil, ya que estará sujeta a una serie de restricciones como pequeñas caídas de presión a lo largo del lecho catalítico (la cual constituye una de las hipótesis del modelo), y buenas propiedades de transferencia de masa y calor, que por lo general representan requerimientos opuestos.

Por un lado, el uso de partículas de pequeño diámetro aumenta la caída de presión del fluido. Y por el otro, al utilizar partículas de gran tamaño aumentan los problemas difusionales, y es precisamente este efecto el que se representa en la Figura 3.1, cuantificado a partir del factor de efectividad total.

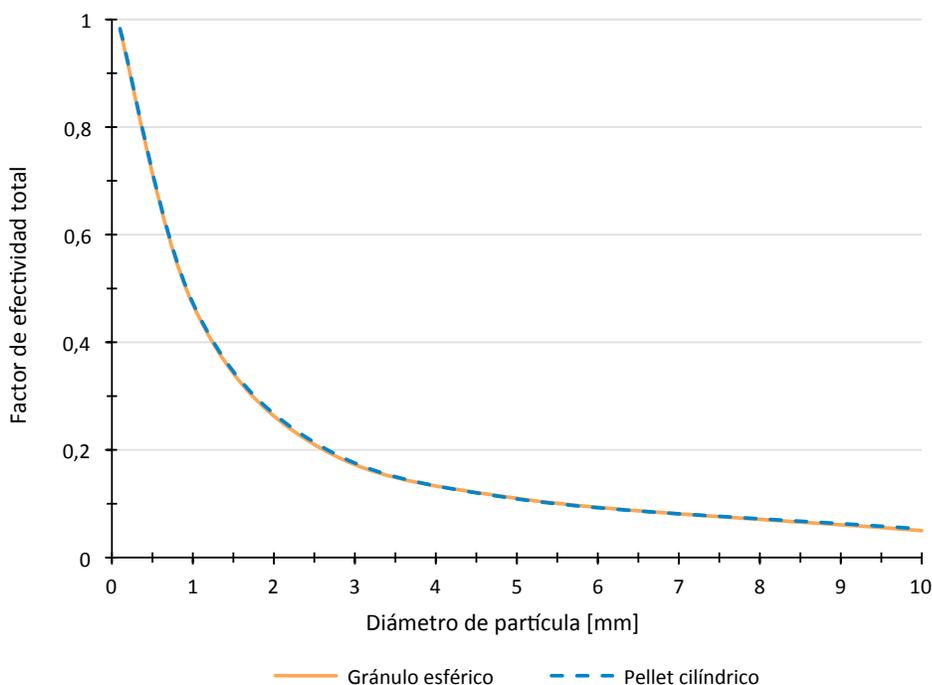


Figura 3.1: Efecto del diámetro de partícula en el factor de efectividad total.

A medida que disminuye el tamaño de partícula el factor de efectividad total se encuentra más cercano a la unidad, lo cual indica que la reacción química corresponde a la etapa limitante del sistema; o equivalentemente, que los fenómenos transferencia de masa interna y externa, son lo suficientemente rápidos que se pueden despreciar.

Por el contrario, a medida que aumenta el tamaño de partícula los efectos difusionales son cada vez más significativos. Incluso si se considera el diámetro más pequeño recomendado para uso industrial (es decir, 1 [mm]), el factor de efectividad alcanza un valor de 0,47, indicando que se requerirá más del doble de masa de catalizador que en la operación ideal.

Si se utilizan los valores del factor de efectividad total en la Ecuación 3.3 se obtiene la relación entre el diámetro de partícula y la masa de catalizador, que se observa en la Figura 3.2.

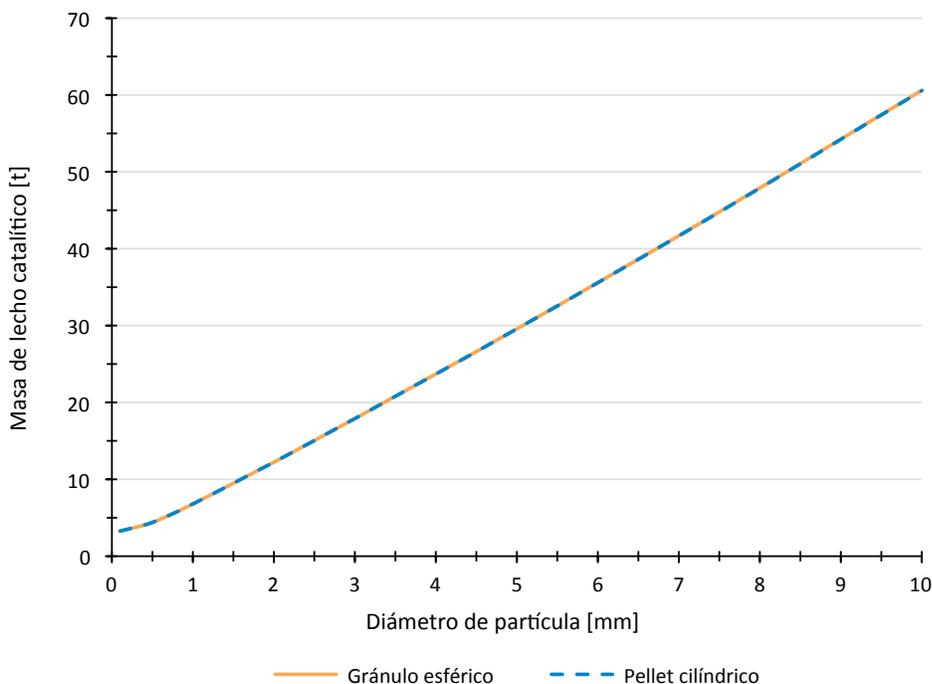


Figura 3.2: Masa de catalizador requerida para alcanzar una conversión del 98,8 %, utilizando pellets de distintas geometrías y tamaños.

De la Figura 3.2 se extraen principalmente tres comportamientos, el primero es la relación lineal que existe entre el diámetro de partícula y la masa de lecho catalítico requerida para alcanzar una conversión del 98,8 %. Por ejemplo, si se incrementa el tamaño de partícula de 2,5 a 5 [mm] la masa necesaria aumenta de 15 a 30 [t], lo cual es bastante significativo.

El segundo tiene que ver con que al disminuir el tamaño de partícula, cada vez se acerca más al comportamiento ideal, de hecho en $d_p = 0$ [mm] se obtiene la misma masa reportada en la Tabla 3.3, lo cual era esperable. Y como se quiere minimizar la masa de catalizador, se tendrá que escoger la partícula con el menor diámetro posible.

Y el último, que también se observa en la Figura 3.1, es la aparente independencia de la geometría de las partículas. Para este caso particular, los valores no se diferencian en más del 1 %, lo cual tiene mucho que ver con que la altura escogida del pellet cilíndrico es igual a su diámetro, haciendo que su largo característico sea igual al de la esfera de igual diámetro^c.

^cEl detalle de esta consideración, al igual que la construcción de las Figuras 3.1 y 3.2, se incluyen en el ejemplo de cálculo presentado en el Anexo D.4.

Otro efecto que se puede estudiar es la influencia del diámetro de partícula en la altura de lecho catalítico, para lo cual se utiliza la Ecuación 3.4,

$$h_l = \frac{4 \cdot W}{\rho_l \cdot \pi \cdot d_r^2} \quad (3.4)$$

En donde ρ_l es la densidad del lecho catalítico. Para resolver esta ecuación se estableció la siguiente aproximación: $h_l \approx 20 \cdot d_r$.

El efecto de utilizar diferentes geometrías de partículas afecta principalmente en la altura del lecho catalítico, que como muestra la Figura 3.3, puede variar hasta en 2 [m].

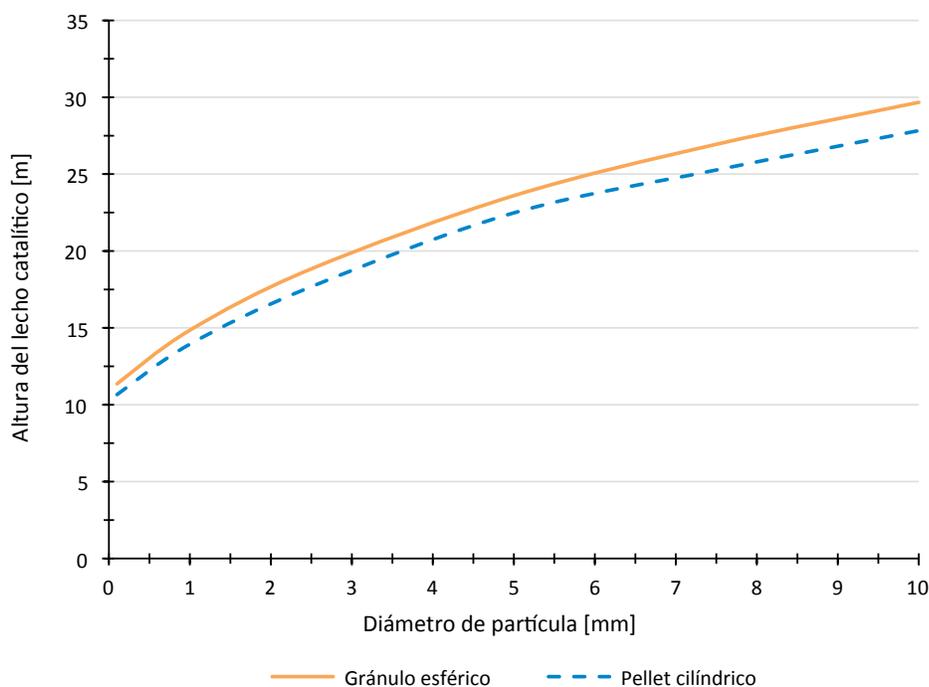


Figura 3.3: Altura de lecho catalítico requerida para alcanzar una conversión del 98,8 %, utilizando pellets de distintas geometrías y tamaños.

Considerando las dimensiones incluidas en la Tabla 3.4, la partícula que presenta el mejor desempeño es el gránulo esférico de 1 [mm] (con $W = 7$ [t] y $h_l = 15$ [m]). Sin embargo, el uso de catalizadores menores a 3 [mm] en reactores de lecho fijo se restringe a reactores con flujo radial y pequeños lechos^[29], lo cual no corresponde al sistema en estudio.

Como el tamaño de partícula mínimo posible es 3 [mm], se escogerá el pellet cilíndrico (con $W = 18$ [t] y $h_l = 18$ [m]). Esto ya que al tener una menor altura de lecho que el gránulo esférico, requiere de un contenedor cilíndrico más pequeño (significando menor costo).

3.3. Reactor de lecho empacado

3.3.1. Nueva configuración

Hasta ahora se ha considerado un solo reactor para la producción de biodiesel, pero no se sabe si esta configuración corresponde a la óptima. Otra configuración posible es la que presenta el proceso Esterfip-HTM, en el que se cuenta con dos reactores de lecho empacado seguidos de sistemas de separación de glicerol, estos últimos tienen por objetivo desplazar el equilibrio de la reacción hacia la formación de metil ésteres, y lograr así, maximizar la conversión. Estos reactores se caracterizan por ser idénticos y utilizar el mismo catalizador, lo cual reduce los costos de diseño y construcción^[40].

Tabla 3.5: Dimensiones de los reactores de lecho empacado.

Configuración	W [t]	d_r [m]	h_l [m]
Un reactor	18	1,0	18
Dos reactores	6,3*	0,7	13

* Masa requerida por cada uno de los reactores.

Es por esta razón que se decidió comparar estas dos configuraciones, utilizando las mismas condiciones de operación (flujo volumétrico, catalizador, etc.), obteniéndose las dimensiones incluidas en la Tabla 3.5. De estos resultados se desprende que la masa de catalizador requerida por los dos reactores en serie representa un 70 % de la masa necesaria en el reactor original.

La elección de la mejor configuración debe considerar al reactor en su totalidad, es decir, empaque y contenedor. En el Anexo D.5 se incluye el diseño preliminar del contenedor, a partir del cual se obtiene la masa total de acero inoxidable (m_{ss}) requerida por todas sus piezas: carcasa, soportes, escotillas, etc. Los valores obtenidos para ambas configuraciones se muestran en la Tabla 3.6, y dado que son prácticamente los mismos, se infiere que el costo del contenedor no será determinante al momento de escoger entre los sistemas.

Tabla 3.6: Masas características de los reactores.

Configuración	W [t]	m_{ss} [kg]
Un reactor	18	5.340
Dos reactores	12,6	5.390

Hay que recordar que una de las posibles causas de desactivación era el taponamiento de los poros por acumulación de glicerol, amenaza que se vería disminuida al tener un separador de glicerol intermedio, logrando extender la vida útil del catalizador. Se debe aclarar que esto constituye una suposición, por lo que no se podría tomar una decisión sin antes llevar a cabo estudios de desactivación.

Los dos reactores en serie se perfilan como la alternativa más atractiva, dado que requieren de menos masa de catalizador, y dicho material (presuntamente) duraría más tiempo. No obstante, no se ha contemplado la existencia de un equipo de separación entre estos reactores, los cuales encarecerían la implementación de este sistema. Es por esto que se deben incorporar todos los equipos al momento de realizar una comparación económica, permitiendo así tomar una decisión más acabada.

3.3.2. Elección del diseño

Para determinar el precio de cada uno de los reactores se cuenta con las Ecuaciones 3.5 y 3.6, las cuales corresponden a relaciones empíricas^[50] que permiten estimar el costo del acero inoxidable y del empaque^d requeridos para la construcción de estos equipos.

$$P_{\text{contenedor}} [\text{USD}] = 445,5 \cdot m_{ss}^{0,66} \quad (3.5)$$

$$P_{\text{catalizador}} [\text{USD}] = 1,18 \cdot W \quad (3.6)$$

Los costos obtenidos fueron corregidos de acuerdo al CEPCI (*Chemical Engineering Plant Cost Index*) del período correspondiente, como se muestra en el Anexo E.1.

Para la etapa de separación se considerará una columna de destilación, en la cual se extrae el metanol, seguida de un decantador, en el cual se separa la glicerina. Los precios de estos equipos se encuentran reportados para un proceso de transesterificación que utiliza reactores con resinas catalíticas sólidas, y en el cual se alimenta el mismo flujo de aceite^[47]. Al igual que en el caso anterior, los valores de los equipos se actualizaron según el CEPCI.

Tabla 3.7: Costos de los equipos (en dólares).

Equipos	Un reactor	Dos reactores
Reactores	243.000	234.000
Columna de destilación	—	43.000
Decantador	—	28.000

En la Tabla 3.7 se incluyen los precios de los equipos requeridos por ambas configuraciones, y es fácil percatarse que resulta más económico el sistema con un solo reactor, ya que su precio de compra corresponde al 78 % del costo del sistema con reactores en serie.

Por lo anterior, la configuración escogida será aquella que cuenta con un solo reactor. Sin embargo, para tomar esta decisión también se pudieron considerar los costos de operación de los equipos. Pero como se verá en el Capítulo 4, estos gastos representan un porcentaje del costo de los equipos, siguiendo así el mismo comportamiento.

^dEl material del lecho corresponde a alúmina (Al_2O_3).

Capítulo 4

Comparación económica de procesos

En operaciones industriales es posible generar productos equivalentes de diferentes maneras. Aunque las características del producto pueden ser las mismas, la inversión de capital requerido y los costos de operación suelen variar considerablemente dependiendo del proceso particular escogido.

La decisión del método de producción, no solo se debe tomar considerando la viabilidad o factibilidad de cada proyecto, sino que también contemplando cuál de las alternativas genera mayor rentabilidad.

En este capítulo se comparan los diferentes gastos en los que incurren dos plantas productoras de biodiesel, una de las cuales emplea el proceso homogéneo, mientras que la otra utiliza el proceso heterogéneo. De este modo, es posible establecer en cuál proceso se genera el mayor beneficio económico.

4.1. Procesos de producción de biodiesel

4.1.1. Proceso homogéneo

Este proceso comienza con la alimentación de hidróxido de sodio y metanol al mezclador, como se muestra en la Figura 4.1. La solución resultante se incorpora en los dos reactores de transesterificación.

En el primer reactor de transesterificación también se alimenta el aceite pretratado, reactivo que al presentar un bajo contenido de ácidos grasos libres ($AGL < 1\%$ ^[28]) solo requiere de una etapa de filtración.

Al salir del reactor la corriente de producto pasa a través de un decantador, que separa el glicerol presente. Para alcanzar la conversión deseada se requiere de una segunda etapa

de reacción, a la cual se alimenta la corriente proveniente del decantador. Este flujo contiene aceite y metanol sin reaccionar, además de biodiesel.

Al igual que en la primera etapa de reacción, se utiliza un decantador para separar las fases de acuerdo a su densidad. La corriente que contiene biodiesel se somete a un proceso de lavado con agua, que tiene como objetivo remover los compuestos indeseados (como el ión hidroxilo), siendo posteriormente alimentada a otro decantador con el fin de separar el biodiesel de los productos restantes.

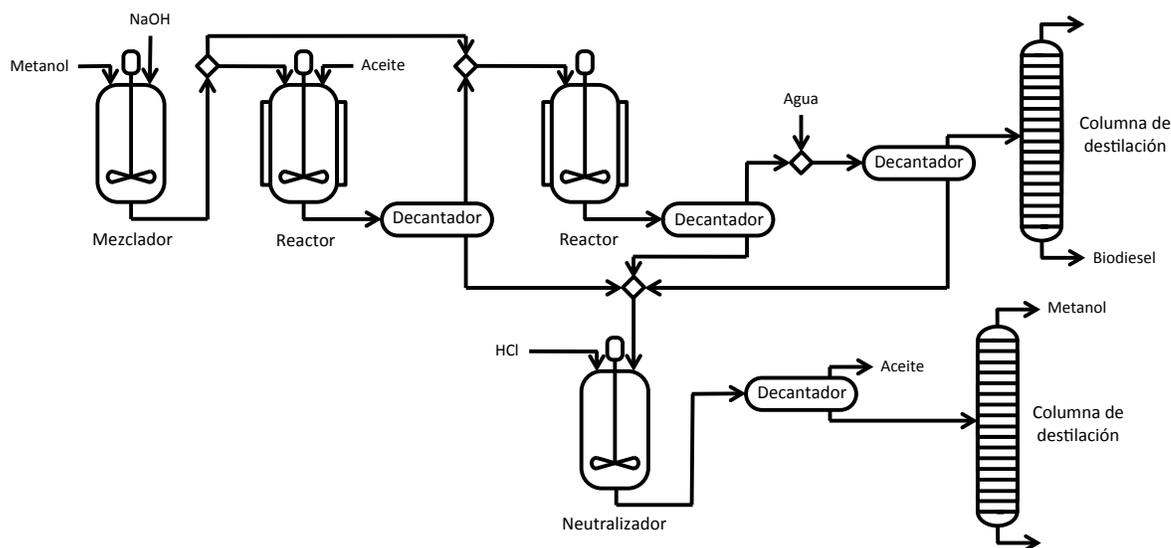


Figura 4.1: Caso I: proceso homogéneo básico.

Como se desea obtener un biocombustible de un alto grado de pureza ($> 99,5\%$) se emplea una columna de destilación, en la que se remueve el agua residual, y cuyo producto de cola corresponde al biodiesel.

El resto de corrientes procedentes de los decantadores son mezclas y alimentadas a un neutralizador, para así regular el pH de la solución obtenida. Del producto de esta etapa se recuperan el aceite (mediante un decantador) y el metanol (en una columna de destilación) sin reaccionar, mientras que el resto de componentes se consideran residuos, razón por lo cual deben ser tratados.

4.1.2. Proceso heterogéneo

Al igual que en el Caso I, el aceite vegetal usado solo se somete a un proceso de filtración como pretratamiento. Luego este aceite junto al metanol, se alimentan al reactor de lecho empacado, como se muestra en la Figura 4.2.

El sistema de separación consiste en una columna de destilación, en la cual se recupera el metanol, permitiendo que éste se recircule al reactor. Además de un decantador, en el cual se separa el glicerol, que posteriormente es descartado como residuo.

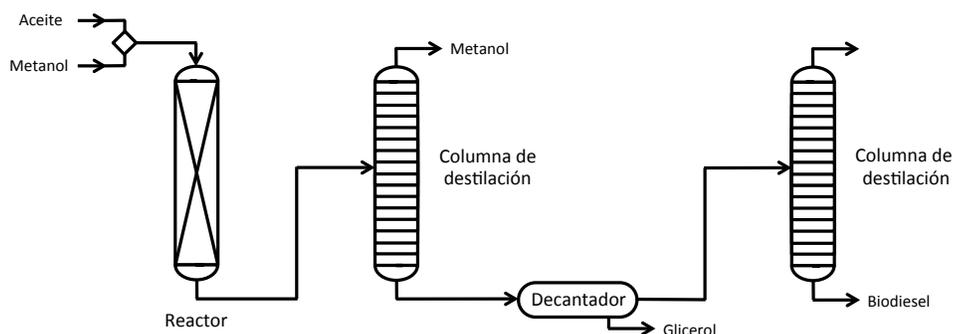


Figura 4.2: Caso II: proceso heterogéneo básico.

La corriente resultante, cuyo componente principal es el biodiesel, se alimenta a una columna de destilación que permite alcanzar la concentración requerida del biocombustible, en el producto de cola.

4.1.3. Caso base

Para este estudio se consideran plantas que producen 36.036 toneladas de biodiesel al año, y que utilizan como materia prima el mismo tipo y flujo de aceite vegetal usado, cuya conversión alcanza el 98,8 %.

Tabla 4.1: Flujos principales de los procesos.

	Caso I	Caso II
<i>Flujos de entrada [kg/h]</i>		
Aceite vegetal usado	4.550	4.550
Ácido clorhídrico	65	—
Hidróxido de sodio	84	—
Metanol	750	790
<i>Flujos de salida [kg/h]</i>		
Biodiesel	4.495	4.495

En la Tabla 4.1 se incluyen los flujos de entrada y salida de las principales especies involucradas en los procesos homogéneo y heterogéneo.

4.2. Indicadores económicos

4.2.1. Economía potencial

Este indicador se suele definir de la siguiente manera:

$$\text{Economía potencial} = \text{Venta productos} - \text{Costo materias primas}$$

Concepto que da cuenta de la capacidad que tiene el proyecto para generar un beneficio económico, señalando si es razonable o no continuar con la evaluación de éste.

Para el proceso de transesterificación en estudio el único producto comercializable es el biodiesel, cuyo precio de venta se asume igual al precio CIF^a del diesel pagado por la ENAP, empresa que se considerará como el consumidor primario de este biocombustible.

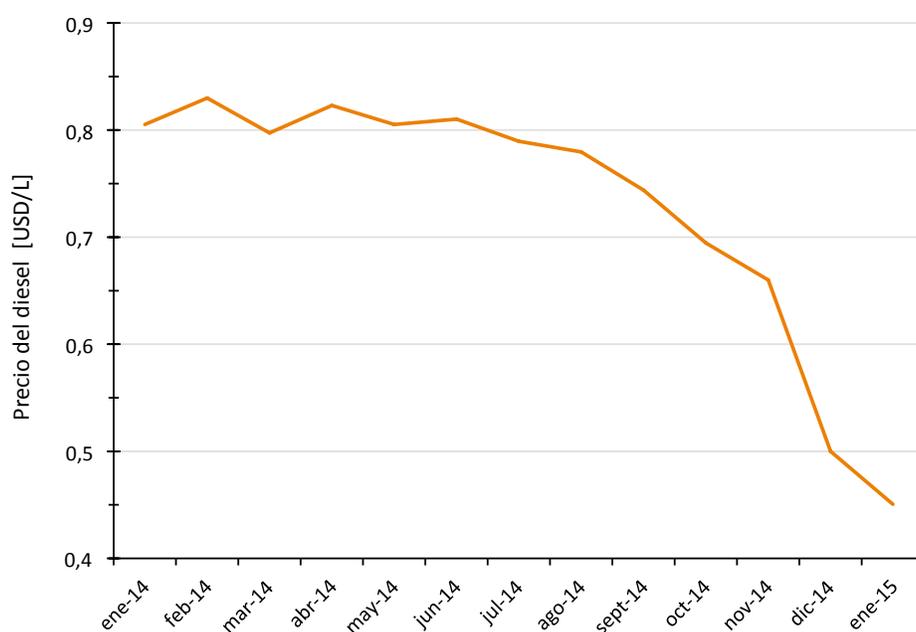


Figura 4.3: Precio CIF del diesel durante el año 2014^[51].

En la Figura 4.3 se observa la caída en el precio del diesel reportado por la ENAP, ocurrido en el último año. Para este estudio se considera el precio más bajo alcanzado por este combustible, que durante el mes de Enero del año 2015 fue de 0,45 [USD/L], o equivalentemente, 0,54 [USD/kg].

^aCorresponde al precio de venta que incluye el costo del producto, del transporte y el seguro.

Entre las principales materias primas se encuentran: el aceite vegetal usado, el metanol, el NaOH y HCl, cuyos precios de mercado se incluyen en el Anexo E.2. Los costos anuales de estos insumos se incluyen en la Tabla 4.2, al igual que los ingresos por la venta del biodiesel.

Tabla 4.2: Costos anuales de insumos y productos (en dólares).

	Caso I	Caso II
<i>Materias primas</i>		
Aceite vegetal usado	10.310.000	10.310.000
Ácido clorhídrico	90.000	—
Hidróxido de sodio	155.000	—
Metanol	2.400.000	2.530.000
<i>Producto</i>		
Biodiesel	19.580.000	19.580.000

Utilizando los valores de la Tabla 4.2 se obtiene que la economía potencial para el proceso homogéneo es de 6.625.000 [USD/año], y para el caso heterogéneo es de 6.740.000 [USD/año]. De acuerdo a estos datos se concluye que el beneficio económico en el Caso II es de un 2% superior que el Caso I.

Si bien la economía potencial representa un indicador útil puesto que incorpora a las materias primas, gastos que representan un alto porcentaje del costo de producción^[52], no incluye la inversión de capital ni los costos de operación.

4.2.2. Inversión de capital

Dentro de esta inversión se incluyen dos fuentes de gastos: I. El dinero requerido para la compra e instalación de la planta, denominado *inversión de capital fijo* (ICF); y II. Dinero necesario para que la planta opere durante el primer mes, llamado *capital de trabajo* (CT).

Tabla 4.3: Costos de los equipos (en dólares)^[47].

Equipos	Caso I	Caso II
Columnas de destilación	195.000	160.000
Decantadores	100.000	55.000
Mezclador	55.000	—
Neutralizador	15.000	—
Reactores	770.000	243.000

Uno de los métodos utilizados para estimar la inversión de capital requiere del costo total de los equipos (P_E), valor que se obtiene al sumar los costos de cada uno de los equipos que se incluyen en la Tabla 4.3.

En la inversión de capital fijo, además de los equipos del proceso, se incluye: el piping, la instrumentación, las fundaciones y la preparación del sitio, entre otros. El costo asociado a cada uno de estos ítemes se puede estimar como un porcentaje del costo total de equipos, como se muestra en la Tabla 4.4.

Tabla 4.4: Factores para estimar la inversión de capital^[50].

Item	Porcentaje del P_E
<i>Costos directos:</i>	
Costo de equipos	100
Instalación de equipos	39
Instrumentación y control	28
Piping	31
Servicios eléctricos	10
Edificaciones	22
Preparación del terreno	10
Instalaciones de servicio	55
Terreno	6
<i>Costos indirectos:</i>	
Ingeniería y supervisión	32
Gastos de construcción	34
<i>Pago contratistas</i>	18
<i>Contingencias</i>	37

Considerando los factores incluidos en la Tabla 4.4 se establece que la inversión de capital fijo corresponde a 4,22 veces el costo total de los equipos, relación que permite estimar la inversión de capital fijo para los sistemas homogéneo y heterogéneo, como se muestra en la Tabla 4.5.

Tabla 4.5: Inversión de capital fijo (en dólares).

	Caso I	Caso II
Costo total de equipos	1.135.000	458.000
Inversión de capital fijo	4.790.000	1.940.000

El costo total de los equipos en procesos homogéneos de producción de biodiesel es entre 1,5^[47] y 2,5^[53] veces superior que en procesos heterogéneos. En este caso la razón entre los costos totales de los equipos es de 2,5, lo cual concuerda con lo reportado en literatura.

Por último, se debe mencionar que el capital de trabajo se suele estimar como el 18% de la inversión de capital fijo^[50], es decir, 0,76 veces el costo total de los equipos.

4.2.3. Costos de operación

Estos gastos corresponden a todos aquellos necesarios para la operación diaria de la planta productiva, que pueden clasificarse en tres categorías:

- **Costos directos:** incluyen costos de las materias primas (P_{MP}), servicios (P_S), sueldos de los trabajadores (P_T), supervisión, mantención, reparación, entre otros.
- **Costos fijos:** consideran la depreciación de los equipos y edificaciones, impuestos locales, seguros y gastos generales de la planta.
- **Gastos generales:** contemplan los costos de administración, distribución y venta, investigación y desarrollo.

El costo de operación anual (COP) se puede estimar a partir de la Ecuación 4.1, la cual incorpora las tres categorías de costos mencionados^[52].

$$\text{COP} = 0,23 \cdot \text{ICF} + 2,21 \cdot P_T + P_S + P_{MP} \quad (4.1)$$

Cabe destacar que la Ecuación 4.1 se ajustó para sistemas homogéneos y heterogéneos de producción de biodiesel, utilizando los costos de operación reportados en literatura^[47,53].

Los servicios requeridos en estos procesos incluyen agua de proceso, electricidad y vapor, además del tratamiento de residuos. Los precios de cada uno de estos servicios se adjunta en el Anexo E.2, permitiendo estimar los costos anuales como se observa en la Tabla 4.6.

Tabla 4.6: Gasto anual en servicios y sueldos (en dólares).

	Caso I	Caso II
<i>Servicios</i>		
Agua	1.410.000	710.000
Electricidad	220.000	220.000
Vapor	2.020.000	1.400.000
Tratamiento de residuos	880.000	460.000
<i>Trabajadores</i>		
Número	14	13
Sueldos	168.000	156.000

La metodología para estimar el número de trabajadores se puede revisar en el Anexo E.3, y se basa en el número de equipos principales presentes en el proceso. Para el sistema homogéneo se cuenta con 11 equipos, mientras que para el caso heterogéneo se cuenta solo con 5.

Además, para estimar el gasto por remuneraciones, se considera un sueldo anual de 12.000 dólares por operario, resultados que se incluyen en la Tabla 4.6.

Utilizando la Ecuación 4.1 se estimó que el costo de operación anual para la producción homogénea es de 18.960.000 [USD], mientras que para el caso heterogéneo el costo es de 16.420.000 [USD], es decir, el costo de operación del Caso I es 15 % mayor al del Caso II.

Para analizar en detalle la diferencia en los costos de operación se introduce el concepto de *costo de producción del biodiesel* (CPB), el cual se define como:

$$CPB = \frac{\text{Costo de operación}}{\text{Producción de biodiesel}}$$

Este indicador normaliza el costo de operación, permitiendo realizar una comparación directa entre los gastos incurridos al producir un kilogramo de este biocombustible. En la Figura 4.4 se incluyen los costos de producir biodiesel en los sistemas homogéneo y heterogéneo, los cuales corresponden a 0,53 y 0,46 [USD/kg], respectivamente.

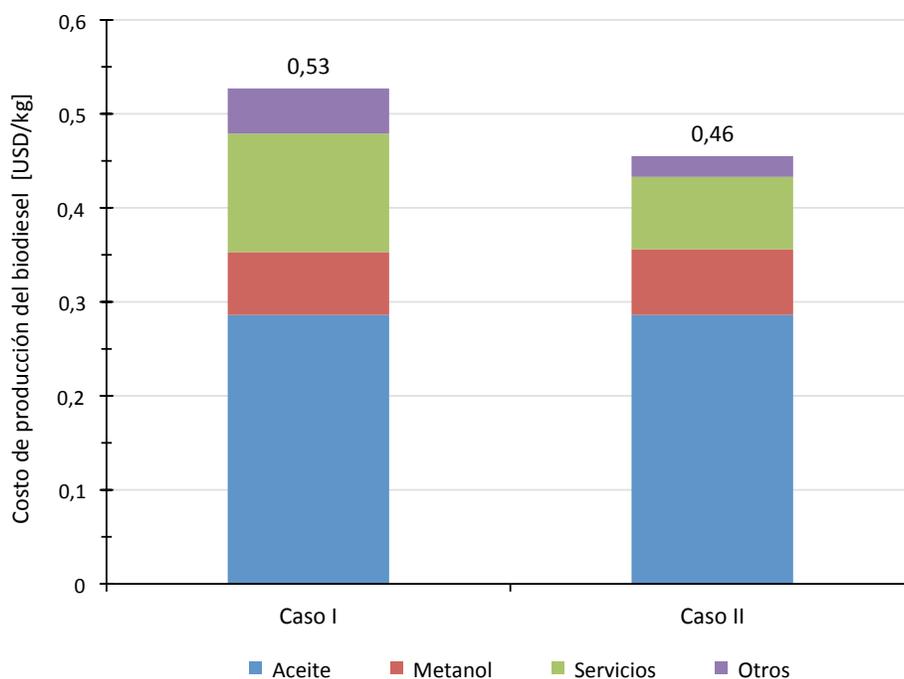


Figura 4.4: Costo de producción del biodiesel.

Además en la Figura 4.4 se desglosan los gastos más significativos en la producción, en donde el aceite vegetal usado representa el 54 % del costo de producción en el caso homogéneo, y un 63 % en el proceso heterogéneo. También se observa que el costo asociado a las materias primas es prácticamente el mismo en ambos casos, y que la gran diferencia en gastos radica en los servicios utilizados.

Como se muestra en la Tabla 4.6, en la producción homogénea de biodiesel se consume más agua y vapor, además de que se producen más residuos, que en el caso heterogéneo. Lo que, como se ha mencionado anteriormente, constituye una ventaja en el uso de catalizadores sólidos.

4.2.4. Costo total de producción

Para hacer comparables los costos de operación con los de inversión inicial, estos últimos se deben convertir en gastos anualizados, para lo cual típicamente se considera una tasa de interés del 15 % y un tiempo de vida de la planta cercano a 10 años^[37]. Estas consideraciones permiten construir el indicador *costo total de producción* (CTP), que se representa mediante la Ecuación 4.2,

$$\text{CTP} = \text{COP} + 0,2 \cdot \text{ICF} \quad (4.2)$$

A partir de la Ecuación 4.2 se estima el costo total de producción de biodiesel para distintos precios del aceite vegetal, como se muestra en la Figura 4.5.

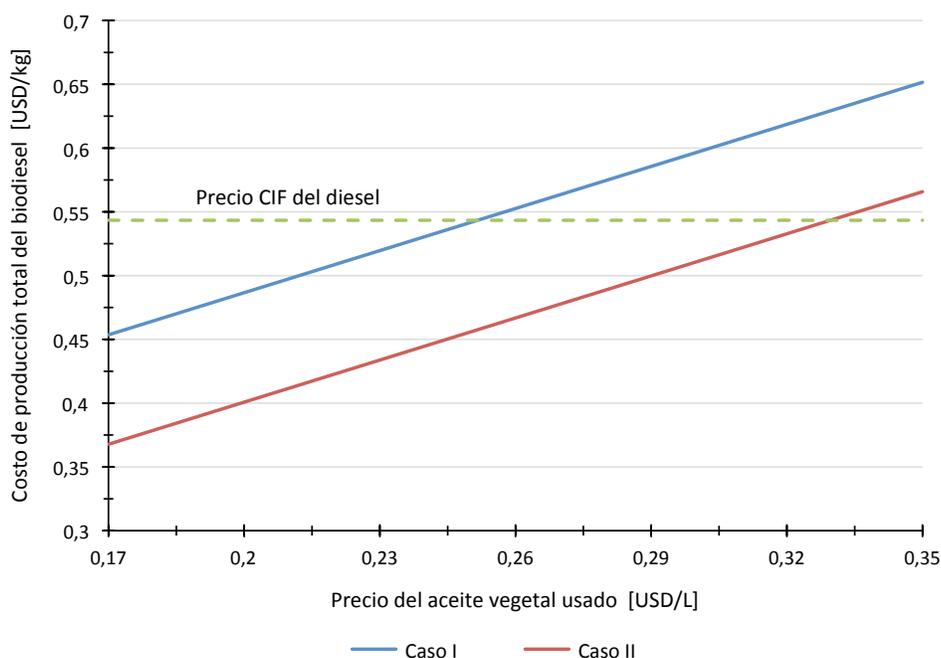


Figura 4.5: Costo total de producción del biodiesel.

Como se ha reportado^[54] que el precio del aceite usado oscila entre 0,17 y 0,35 [USD/L], se decide sensibilizar este parámetro entre estos valores. En la Figura 4.5 se observa que la producción homogénea de biodiesel es 23 % más costosa que la heterogénea, en todo el rango de precios posibles.

4.3. Comparación económica

Como se vio en la sección anterior, todos los indicadores económicos arrojan la misma conclusión: el sistema heterogéneo es más económico que uno homogéneo, considerando que ambos utilizan el mismo tipo y flujo de aceite, y presentan la misma producción de biodiesel.

Sin embargo, el único criterio de rentabilidad de procesos (economía potencial) no es definitorio. Por lo cual se decide utilizar el denominado *beneficio neto* (BN), definido como:

$$\text{BN} = \text{Precio del biodiesel} - \frac{\text{CTP}}{\text{Producción de biodiesel}}$$

Este indicador incorpora todos los ingresos y gastos en los que se incurre para producir el biodiesel, y da cuenta de la ganancia neta obtenida a partir de la venta de este biocombustible.

Si se considera el mismo análisis de sensibilidad realizado en la sección anterior, se determina que los proyectos dejan de ser rentables ($\text{BN} < 0$) cuando el precio del aceite vegetal usado es mayor a 0,25 [USD/L] para el caso homogéneo, y mayor a 0,33 [USD/L] para el caso heterogéneo.

El punto crítico ($\text{BN} = 0$) se puede observar gráficamente en la Figura 4.5, y corresponde al punto en el cual las rectas del costo total de producción se intersectan con la línea discontinua, que representa al precio del biodiesel sin impuestos.

Por todo lo anterior, se concluye que la producción catalítica heterogénea de biodiesel es más rentable que la producción homogénea.

Capítulo 5

Conclusiones y Recomendaciones

5.1. Conclusiones generales

La producción catalítica heterogénea de biodiesel, utilizando como materia prima aceites vegetales usados, corresponde a un proceso técnicamente viable. En el que no solo se valoriza un residuo altamente contaminante, como son los aceites, sino que también se genera una fuente de energía renovable no convencional, un biocombustible, material que al ser combustionado no provoca un aumento neto de dióxido de carbono atmosférico.

En la mayoría de empresas de recolección los aceites desechados tienen origen domiciliario, por lo cual la mezcla de aceites resultante variará tanto en composición química como en su grado de degradación. Este último corresponde a un factor fundamental en el proceso de transesterificación, ya que además de determinar las etapas de pretratamiento requeridas, limita la producción de biodiesel en sí misma.

Tanto para sistemas homogéneos como heterogéneos, considerando como caso base una producción anual de 36.036 toneladas de biocombustible, la utilización de aceites vegetales usados para generar biodiesel resulta ser un proceso económicamente factible. Sin embargo, el costo de producir un kilogramo de biodiesel es 23% mayor en el proceso homogéneo que en el caso heterogéneo, que a pesar de no tener una gran presencia a escala industrial, se perfila como una opción rentable y menos contaminante.

5.2. Recomendaciones

- Se recomienda extender el estudio del desempeño del catalizador de 15 %Na/TiO₂, empleando como materia prima aceites de cocina usados en el proceso de fritura de alimentos. Estos aceites pueden provenir del casino de la facultad, como el plan de gestión de residuos desarrollado por un grupo de estudiantes del DIQBT^[55].
- Para el catalizador heterogéneo en estudio se sugiere establecer las condiciones de operación óptima, cuando se utiliza como reactivo la mezcla de aceites vegetales usados, que como se mencionó, corresponde a una muestra representativa de los aceites desechados a nivel nacional.
- Se ha señalado que los posibles tipos de desactivación que pueden afectar al catalizador, un estudio más profundo de estos fenómenos permite incorporar el decaimiento de la conversión en el tiempo en la ley cinética, lográndose así una estimación del tiempo de vida útil del lecho catalítico.
- En este proyecto se estudió la producción de biodiesel a escala de laboratorio utilizando un reactor batch, es decir, una operación discontinua. Se recomienda incorporar un reactor continuo heterogéneo, para lo cual también se deben determinar las nuevas condiciones óptimas de operación.
- De acuerdo a lo reportado en literatura los reactores de lecho empacado logran una operación cercana a la adiabática, con la adecuada aislación, condición que se puede incorporar al modelo matemático del reactor si se determinan los parámetros termodinámicos del sistema (como la energía de activación).
- Al igual que las consideraciones de forma y tamaño, se deben incluir las propiedades mecánicas y térmicas en la elección de la partícula catalítica, y a partir de esta información, cotizar los pellets que constituyen el lecho del reactor catalítico heterogéneo.
- Para el cálculo del costo total de equipos se consideraron los equipos principales, pero para obtener un valor más adecuado se deben contemplar también los equipos secundarios, tales como intercambiadores de calor, tanques de almacenamiento (de reactivos y productos) y filtros, entre otros.
- Como en este trabajo solo se realizó una comparación económica entre los procesos productivos, se sugiere extender el análisis a una evaluación económica de ambos proyectos, introduciendo para ello indicadores de rentabilidad más robustos, como lo son el VAN y TIR.

Nomenclatura

Símbolo	Definición	Unidad
a_c	Superficie específica del lecho	$[\text{m}^{-1}]$
BN	Beneficio neto	$[\text{USD} \cdot \text{kg}^{-1}]$
C_i	Concentración molar	$[\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}]$
COP	Costo de operación	$[\text{USD} \cdot \text{año}^{-1}]$
CPB	Costo de producción del biodiesel	$[\text{USD} \cdot \text{kg}^{-1}]$
CT	Capital de trabajo	$[\text{USD}]$
CTP	Costo total de producción	$[\text{USD} \cdot \text{año}^{-1}]$
d_i	Diámetro	$[\text{m}]$
D_i	Coefficiente de difusión molecular	$[\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}]$
D_i^e	Coefficiente de difusión efectiva	$[\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}]$
\mathcal{D}_z	Coefficiente de dispersión axial	$[\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}]$
h_i	Altura	$[\text{m}]$
ΔH_i	Entalpía de reacción	$[\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}]$
ICF	Inversión de capital fijo	$[\text{USD}]$
J_D	Factor de Colburn	
k	Constante cinética	$[\text{s}^{-1}]$
k'	Constante cinética	$[\text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}]$
k_c	Coefficiente de transferencia de masa	$[\text{m}]$
K_i	Constante de equilibrio	
L_i	Largo	$[\text{m}]$
m_i	Masa	$[\text{kg}]$
M_i	Peso molecular	$[\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}]$
n	Factor de dilución	
N_i	Número de moles	$[\text{mol}]$
N_O	Número de operarios	
P_i	Precio o costo de compra	$[\text{USD}]$
r_i	Velocidad de reacción	$[\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}]$
r_i'	Velocidad de reacción	$[\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}]$
R	Constante universal de gases ideales	$[\text{atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}]$

Símbolo	Definición	Unidad
RA	Razón de alimentación	
Re	Número de Reynolds	
S_p	Superficie de partícula	$[m^2]$
Sc	Número de Schmidt	
Sh	Número de Sherwood	
t	Tiempo	$[s]$
T	Temperatura	$[K]$
u_z	Velocidad lineal	$[m \cdot s^{-1}]$
v	Caudal o flujo volumétrico	$[m^3 \cdot s^{-1}]$
V_i	Volumen	$[L]$
\bar{V}	Volumen molar	$[m^3 \cdot mol^{-1}]$
W	Masa de catalizador	$[kg]$
x_i	Fracción molar	
X	Conversión	
δ_i	Concentración entregada por GC-MS	$[g \cdot mL^{-1}]$
ϵ	Espesor envolvente	$[mm]$
η	Factor de efectividad interna	
μ	Viscosidad dinámica	$[Pa \cdot s]$
Ω	Factor de efectividad total	
ρ_i	Densidad	$[kg \cdot L^{-1}]$
$\bar{\tau}$	Factor de tortuosidad	
$\bar{\epsilon}_i$	Porosidad promedio	
ψ_i	Factor de asociación	
ϕ_{eq}	Módulo de Thiele equivalente	

Bibliografía

- [1] ORGANIZACIÓN MUNDIAL DE LA SALUD. Grasas y aceites en la nutrición humana. Consulta FAO/OMS de expertos. Estudio FAO Alimentación y Nutrición N°57, FAO/OMS, 1997.
- [2] En cinco años: Mercado de Aceites Creció 37 % Impulsado por Nuevas Categorías. Diario Estrategia, Santiago, Chile, Agosto 2011.
- [3] Aceite y sus Derivados: Una Torta de US\$500 Millones. Diario Estrategia, Santiago, Chile, Agosto 2009.
- [4] Consumo: Los aceites mueven al año US\$ 120 millones. Diario El Mercurio, Economía y Negocios, Santiago, Chile, Septiembre 2004.
- [5] ELÍAS, X. Reciclaje de residuos industriales: Residuos sólidos urbanos y fangos de depuradora. 2^{da} ed, Ediciones Díaz de Santos, Madrid, 2012, 1320 págs.
- [6] CHILE. MINISTERIO DE OBRAS PÚBLICAS. 1998. Decreto Supremo N°609: Establece norma de emisión para la regulación de contaminantes asociados a las descargas de residuos industriales líquidos a sistemas de alcantarillado, Junio 1998. 17p.
- [7] COMISIÓN NACIONAL DEL MEDIO AMBIENTE. 2010. Primer reporte sobre manejo de residuos sólidos en Chile. CONAMA. 64p.
- [8] U.S. ENERGY INFORMATION ADMINISTRATION. International Energy Statistics. EIA, Enero 2014.
- [9] PANEQUE, M., ROMÁN-FIGUEROA, C., VÁZQUEZ-PANIZZA, R., ARRIAZA, J.M., MORALES, D., ZULANTAY, M. Bioenergía en Chile. Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura, Facultad de Ciencias Agronómicas, Universidad de Chile, 2011, 124 págs.
- [10] CENTRO NACIONAL PARA LA INNOVACIÓN Y FOMENTO DE LAS ENERGÍAS SUSTENTABLES. Reporte ERNC: Enero 2015. CIFES, Ministerio de Energía, 2015, 2 págs.
- [11] CHILE. MINISTERIO DE ECONOMÍA. 2008. Ley N°20.257: Introduce modificaciones a la ley general de servicios eléctricos respecto de la generación de energía eléctrica con fuentes de energías renovables no convencionales, Abril 2008. 5p.

- [12] DEMIRBAS, AYHAN. Progress and recent trends in biodiesel fuels. Energy Conversion and Management, 50(1): 14–34, ene. 2009.
- [13] BORGES, M., DÍAZ, L. Recent developments on heterogeneous catalysts for biodiesel production by oil esterification and transesterification reactions: A review. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 16(5): 2839–2849, jun. 2012.
- [14] ATABANI, A.E., SILITONGA, A.S., BADRUDDIN, I.A., MAHLIA, T.M.I., MASJUKI, H.H., MEKHILEF, S. A comprehensive review on biodiesel as an alternative energy resource and its characteristics. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 16(4): 2070–2093, mayo 2012.
- [15] LEUNG, D.Y., WU, X., LEUNG, M. A review on biodiesel production using catalyzed transesterification. Applied Energy, 87(4): 1083–1095, abr. 2010.
- [16] GONZÁLEZ CASTILLO, GUSTAVO. Informe de Práctica Profesional I: Puesta en marcha y operación de reactor batch para producción catalítica de biodiesel. Departamento de Ingeniería Química y Biotecnología, Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas, Universidad de Chile, Santiago, 2013, 18 págs.
- [17] CHILE. MINISTERIO DE SALUD. 1997. Decreto N°977: Aprueba reglamento sanitario de los alimentos, Mayo 1997. 174p.
- [18] BAILEY, A.E. Aceites y grasas industriales. 2^{da} ed, Editorial Reverté S.A., España, 1984, 743 págs.
- [19] CHEN, W., CHIU, C., CHENG, W., HSU, C., KUO, M. Total Polar Compounds and Acid Values of Repeatedly Used Frying Oils Measured by Standard and Rapid Methods. Journal of Food and Drug Analysis, 21(1): 58–65, 2013.
- [20] VIEITEZ, I., CALLEJAS, N., IRIGARAY, B., PINCHAK, Y., MERLINSKI, N., JACHMANIÁN, I., GROMPONE, M.A. Acid Value, Polar Compounds and Polymers as Determinants of the Efficient Conversion of Waste Frying Oils to Biodiesel. Journal of the American Oil Chemists' Society, 91(4): 655–664, dic. 2013.
- [21] JUANÉDA, PIERRE AND PÉRIÈRE, STÉPHANIE BRAC AND SÉBÉDIO, JEAN-LOUIS AND GRÉGOIRE, STÉPHANE. Influence of heat and refining on formation of CLA isomers in sunflower oil. Journal of the American Oil Chemists' Society, 80(9): 937–940, 2003.
- [22] WARNER, K., MOUNTS, T. Frying stability of soybean and canola oils with modified fatty acid compositions. Journal of the American Oil Chemists' Society, 70(10): 983–988, 1993.
- [23] TSUZUKI, WAKAKO AND MATSUOKA, AKIKO AND USHIDA, KAORI. Formation of trans fatty acids in edible oils during the frying and heating process. Food Chemistry, 123(4): 976–982, dic. 2010.
- [24] CAMPANATI, M., FORNASARI, G., VACCARI, A. Fundamentals in the preparation of heterogeneous catalysts. Catalysis Today, 77(4): 299–314, 2003.

- [25] HSIEH, L.S., KUMAR, U., WU, J.C. Continuous production of biodiesel in a packed-bed reactor using shell-core structural $\text{Ca}(\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_3)_2/\text{CaCO}_3$ catalyst. Chemical Engineering Journal, 158(2): 250–256, abr. 2010.
- [26] KOUZU, M., KASUNO, T., TAJIKA, M., SUGIMOTO, Y., YAMANAKA, S., HIDAKA, J. Calcium oxide as a solid base catalyst for transesterification of soybean oil and its application to biodiesel production. Fuel, 87(12): 2798–2806, sep. 2008.
- [27] SHARMA, Y.C., SINGH, B., KORSTAD, J. Latest developments on application of heterogenous basic catalysts for an efficient and eco friendly synthesis of biodiesel: A review. Fuel, 90(4): 1309–1324, abr. 2011.
- [28] LAM, M.K., LEE, K.T., MOHAMED, A.R. Homogeneous, heterogeneous and enzymatic catalysis for transesterification of high free fatty acid oil (waste cooking oil) to biodiesel: a review. Biotechnology advances, 28(4): 500–18, 2010.
- [29] DEUTSCHMANN, O., KNÖZINGER, H., KOCHLOEFL, K., TUREK, T. Heterogeneous Catalysis and Solid Catalysts. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2000, 110 págs.
- [30] SALINAS, D., ARAYA, P., GUERRERO, S. Study of potassium-supported TiO_2 catalysts for the production of biodiesel. Applied Catalysis B: Environmental, 117-118: 260–267, mayo 2012.
- [31] KIM, H.J., KANG, B.S., KIM, M.J., PARK, Y.M., KIM, D.K., LEE, J.S., LEE, K.Y. Transesterification of vegetable oil to biodiesel using heterogeneous base catalyst. Catalysis Today, 93-95: 315–320, sep. 2004.
- [32] FOGLER, H.S. Elementos de ingeniería de las reacciones químicas. 4^{ta} ed, Pearson Educación, México, 2008, 1120 págs.
- [33] LIU, X., PIAO, X., WANG, Y., ZHU, S. Model Study on Transesterification of Soybean Oil to Biodiesel with Methanol Using Solid Base Catalyst†. Journal of Physical Chemistry A, 114(11): 3750–3755, 2010.
- [34] XIAO, Y., GAO, L., XIAO, G., LV, J. Kinetics of the Transesterification Reaction Catalyzed by Solid Base in a Fixed-Bed Reactor. Energy & Fuels, 24(11): 5829–5833, nov. 2010.
- [35] LIU, X., PIAO, X., WANG, Y., ZHU, S. Calcium ethoxide as a solid base catalyst for the transesterification of soybean oil to biodiesel. Energy & Fuels, 22(2): 1313–1317, 2008.
- [36] SALINAS, D., GUERRERO, S., ARAYA, P. Transesterification of canola oil on potassium-supported TiO_2 catalysts. Catalysis Communications, 11(8): 773–777, mar. 2010.
- [37] TOWLER, GAVIN P. AND SINNOTT, RAY K. Chemical Engineering Design: Principles, Practice, and Economics of Plant and Process Design. 2nd ed, Butterworth-Heinemann, 2013, 1320 págs.

- [38] HILL, C.G. An introduction to chemical engineering kinetics and reactor design. Wiley, New York, 1977, 603 págs.
- [39] BARTHOLOMEW, CALVIN H. AND HECKER, WILLIAM C. Catalytic reactor design. Chemical Engineering. McGraw Hill Publication, págs. 70–75, 1994.
- [40] BOURNAY, L., CASANAVE, D., DELFORT, B., HILLION, G., CHODORGE, J. New heterogeneous process for biodiesel production: A way to improve the quality and the value of the crude glycerin produced by biodiesel plants. Catalysis Today, 106(1-4): 190–192, oct. 2005.
- [41] STERN, R., HILLION, G., ROUXEL, J., LEPORQ, S. Reaction of vegetable oil with alcohol in presence of a catalyst, jun. 1999. US Patent 5,908,946.
- [42] FROMENT, G., BISCHOFF, K. Chemical reactor analysis and design. Wiley, 1979, 765 págs.
- [43] SMITH, J. Ingeniería de la cinética química. 6^{ta} ed, Compañía Editorial Continental, México, 1991, 774 págs.
- [44] DAVIS, M., DAVIS, R. Fundamentals of Chemical Reaction Engineering. McGraw-Hill, 2003, 368 págs.
- [45] CARBERRY, J.J. Ingeniería de las reacciones químicas y catalíticas. Editorial Geminis S.R.L., Buenos Aires, 1980, 642 págs.
- [46] DÍAZ ALVARADO, FELIPE. Reformado de alcoholes para la producción de hidrógeno: análisis termodinámico y propuesta de mecanismos de reacción mediante Grafos-P. Tesis (Doctor en Ciencias de la Ingeniería, mención Química), FCFM, Universidad de Chile, 2012, 358 págs.
- [47] MARCHETTI, J.M., MIGUEL, V.U., ERRAZU, A.F. Techno-economic study of different alternatives for biodiesel production. Fuel Processing Technology, 89(9): 740–748, 2008.
- [48] EIGENBERGER, G., RUPPEL, W. Catalytic Fixed-Bed Reactors. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2000, 66 págs.
- [49] ERTL, G., KNÖZINGER, H., SCHÜTH, F., WEITKAMP, J. Handbook of Heterogeneous Catalysis. Wiley, 2008, 4270 págs.
- [50] PETERS, M., TIMMERHAUS, K. Plant design and economics for chemical engineers. McGraw-Hill, 1991, 910 págs.
- [51] EMPRESA NACIONAL DEL PETRÓLEO. Informe Semanal de Precios. ENAP, Enero 2014.
- [52] TURTON, R. Analysis, Synthesis, and Design of Chemical Processes. Prentice Hall, 2009, 1068 págs.
- [53] WEST, A.H., POSARAC, D., ELLIS, N. Assessment of four biodiesel production processes using HYSYS.Plant. Bioresource technology, 99(14): 6587–601, sep. 2008.

- [54] La difícil ruta del aceite para biodiesel en Chile. *Revista América Economía*, Santiago, Chile, Agosto 2014.
- [55] AYLWIN, CAMILA; HERNÁNDEZ, CECILIA; ASTORGA, CATALINA; MIRANDA, JENNY; VALDÉS, MATÍAS; LIZAMA, PABLO; WARNER, MANUEL; DÍAZ ALVARADO, FELIPE. Proyecto de producción de biodiesel a partir de aceite usado del casino FCFM. DIQBT, FCFM, Universidad de Chile, 2014.
- [56] BARNWAL, B., SHARMA, M. Prospects of biodiesel production from vegetable oils in India. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 9(4): 363–378, ago. 2005.
- [57] LEUNG, D., GUO, Y. Transesterification of neat and used frying oil: Optimization for biodiesel production. *Fuel Processing Technology*, 87(10): 883–890, oct. 2006.
- [58] FREEDMAN, B., PRYDE, E., MOUNTS, T. Variables affecting the yields of fatty esters from transesterified vegetable oils. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 61(10): 1638–1643, 1984.
- [59] FREEDMAN, B., BUTTERFIELD, R., PRYDE, E. Transesterification kinetics of soybean oil. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 63(10): 1375–1380, 1986.
- [60] SANFORD, S., WHITE, J., SHAH, P., WEE, C., VALVERDE, M., MEIER, G. Feedstock and biodiesel characteristics report. Renewable Energy Group, Inc., www.regfuel.com, 2009.
- [61] DEMIRBAS, A. Biodiesel: a realistic fuel alternative for diesel engines. Springer, 2008, 208 págs.
- [62] LIU, X., PIAO, X., WANG, Y., ZHU, S., HE, H. Calcium methoxide as a solid base catalyst for the transesterification of soybean oil to biodiesel with methanol. *Fuel*, 87(7): 1076–1082, jun. 2008.
- [63] YOUNG, L.C., FINLAYSON, B.A. Axial Dispersion in Nonisothermal Packed Bed Chemical Reactors. *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, 12(4): 412–422, 1973.
- [64] AFANDIZADEH, S., FOUMENY, E. Design of packed bed reactors: guides to catalyst shape, size, and loading selection. *Applied thermal engineering*, 21(6): 669–682, 2001.
- [65] WILKE, C.R., CHANG, P. Correlation of diffusion coefficients in dilute solutions. *AIChE Journal*, 1(2): 264–270, 1955.
- [66] GREEN, D., PERRY, R. Perry's Chemical Engineers' Handbook. 8th ed, McGraw-Hill Education, 2007, 2735 págs.
- [67] DWIVEDI, P., UPADHYAY, S. Particle-fluid mass transfer in fixed and fluidized beds. *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development*, 16(2): 157–165, 1977.
- [68] CHAUVEL, A., DU PÉTROLE, I.F. Manual of economic analysis of chemical processes: feasibility studies in refinery and petrochemical processes. McGraw-Hill, 1981, 462 págs.

Anexos

Anexo A

Propiedades fisicoquímicas de los aceites vegetales

Tabla A.1: Propiedades fisicoquímicas de los aceites vegetales.

Propiedad		Canola	Maravilla	Soya
Densidad ^[56]	[kg/m ³]	911,5	916,1	913,8
Peso molecular ^[57-59]	[g/mol]	882	879,5	872,4
Ácidos grasos libres ^[60]	[% p/p]	0,34	0,04	0,07
Composición de ácidos grasos ^[61] :	[% p/p]			
Palmítico	(C16:0)	3,8	6,4	11,9
Palmitoleico	(C16:1)	0	0,1	0,3
Estérico	(C18:0)	2,0	2,9	4,1
Oleico	(C18:1)	62,2	17,7	23,2
Linoleico	(C18:2)	22,0	72,9	54,2
Linolénico	(C18:3)	9,0	0	6,3

Anexo B

Preparación de catalizadores

B.1. Na soportado en TiO_2

Para preparar el catalizador de 15%Na/ TiO_2 se siguió el siguiente procedimiento experimental:

1. Calcular la masa de la sal precursora (nitrato de sodio, NaNO_3) necesaria para preparar el catalizador, considerando la carga y la masa de soporte. En este caso se contaba con 12 [g] de TiO_2 ^a, lo que implica que se necesitaba 1,8 [g] de Na, equivalente a 6,654 [g] de NaNO_3 .
2. Pesarse las masas requeridas de cada sustancia, utilizando una balanza, y disponiendo de ellas en vasos precipitados distintos.
3. Disolver el nitrato con agua destilada, utilizando un plato calefactor para aumentar la solubilidad de la sal.
4. Vertir la solución con el precursor en el vaso que contiene al soporte.
5. Revolver con una varilla de vidrio durante 20 minutos a temperatura ambiente, para favorecer el contacto entre las moléculas, y obtener una mezcla de metal y soporte lo más homogénea posible.
6. Sin dejar de agitar, disponer de la mezcla sobre un plato calefactor, a una temperatura aproximada de 70°C, con el objetivo de eliminar el agua.
7. Secar el polvo obtenido en una estufa de secado a 110°C durante 12 horas, con el fin de eliminar las últimas moléculas de agua.
8. Calcinar el catalizador a 500°C, en una mufla, en presencia de aire durante 3 horas.

Luego de concluir este procedimiento, el catalizador puede utilizarse para producir biodiesel.

^aLa titania comercial proviene de la empresa Sigma-Aldrich, se encuentra como TiO_2 (anatasa) y presenta un área específica de 56 [m²/g].

B.2. Hidróxido de sodio

Como se desea sintetizar un catalizador con la misma masa de sodio, se debe preparar una solución tal que al cargar los 29 [mL] de metanol se adicionen los 0,157 [g] de sodio, es decir, la concentración de esta solución será de 0,235 [M].

Para preparar 250 [mL] de este catalizador homogéneo, se siguió el siguiente procedimiento experimental:

1. Masar 2,35 [g] de hidróxido de sodio, y echarlos en un matraz de aforo.
2. Adicionar los 250 [mL] metanol al matraz de aforo, para disolver los cristales de hidróxido.
3. Agitar el matraz, y utilizar un plato calefactor, con el fin de facilitar la disolución de los cristales de hidróxido.
4. Una vez obtenida una mezcla homogénea, conservar la solución refrigerada para que no se evapore el metanol.

De esta forma la solución de hidróxido de sodio en metanol se puede utilizar para llevar a cabo la producción de biodiesel.

Anexo C

Conversión de triglicéridos

C.1. Definición de conversión

El primer paso es amplificar el numerador y denominador por el máximo número de moles de biodiesel que se pueden producir ($3 \cdot N_{TG,0}$):

$$X = \frac{3 \cdot N_{TG,0} \cdot X}{3 \cdot N_{TG,0}}$$

En donde el numerador corresponde a los moles de biodiesel producidos,

$$X = \frac{N_{biodiesel}}{3 \cdot N_{TG,0}} = \frac{M_{TG}}{3 \cdot M_{biodiesel}} \cdot \frac{m_{biodiesel}}{m_{TG,0}}$$

Se puede considerar que $M_{TG} \approx 3 \cdot M_{biodiesel}$, luego

$$X \approx \frac{m_{biodiesel}}{m_{TG,0}}$$

Algunos autores consideran directamente esta expresión como la definición de conversión^[62].

Ahora se expresa la masa de biodiesel en términos de los parámetros entregados por el cromatógrafo de gases:

$$X \approx \frac{\delta_{biodiesel} \cdot V_{biodiesel} \cdot n}{m_{TG,0}}$$

Una simplificación es considerar que $V_{biodiesel} = V_{aceite}$, por lo que

$$X \approx \frac{\delta_{biodiesel} \cdot V_{aceite} \cdot n}{m_{TG,0}}$$

Finalmente, suponiendo que $m_{TG} = m_{aceite}$, se obtiene la expresión de conversión utilizada en este trabajo:

$$X \approx \frac{\delta_{biodiesel} \cdot n}{\rho_{aceite}} \cdot 100 \%$$

C.2. Determinación de la constante cinética

Para la reacción de transesterificación, que se lleva a cabo con exceso de metanol, la cinética obedece a un pseudo-primer orden, es decir,

$$-r'_{\text{TG}} = k' \cdot C_{\text{TG}}$$

Expresión que en términos diferenciales queda como:

$$\frac{V}{W} \cdot \frac{dC_{\text{TG}}}{dt} = -k' \cdot C_{\text{TG}}$$

La concentración de triglicéridos en función de la conversión se expresa:

$$C_{\text{TG}} = C_{\text{TG},0} \cdot (1 - X)$$

Luego, se tiene la siguiente expresión diferencial para la conversión:

$$\frac{dX}{dt} = \frac{W \cdot k'}{V} \cdot (1 - X)$$

que al utilizar el método de separación de variables se obtiene:

$$\frac{dX}{1 - X} = \frac{W \cdot k'}{V} \cdot dt$$

Al integrar, considerando que $X(t = 0) = 0$,

$$-\ln(1 - X) = \frac{W \cdot k'}{V} \cdot t$$

Reordenando, para despejar la constante cinética, queda como:

$$k' = -\frac{V}{W \cdot t} \cdot \ln(1 - X)$$

Ahora se puede calcular la constante para la mezcla de aceites frescos ($RA = 0$), cuyos parámetros son:

- $V = 51 \text{ [mL]} = 5,1 \cdot 10^{-5} \text{ [m}^3\text{]}$
- $W = 1,2 \text{ [g]} = 1,2 \cdot 10^{-3} \text{ [kg]}$
- $t = 2 \text{ [h]} = 7,2 \cdot 10^3 \text{ [s]}$
- $X = 0,98$

Finalmente la constante cinética, para este caso, es

$$k' = -\frac{5,1 \cdot 10^{-5}}{1,2 \cdot 10^{-3} \cdot 7,2 \cdot 10^3} \cdot \ln(1 - 0,98) = 2,3 \cdot 10^{-5} \text{ [m}^3 \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}\text{]}$$

Anexo D

Diseño del reactor

D.1. Criterio de Young-Finlayson

Estos autores demostraron que la dispersión axial, en un reactor de lecho empacado, puede despreciarse^[63] si se cumple que

$$\left| \frac{\rho_l \cdot (-r'_{\text{TG}}) \cdot d_p}{u_z \cdot C_{\text{TG}}} \right| \ll \left| \frac{u_z \cdot d_p}{\mathcal{D}_z} \right|$$

Lo cual corresponde, básicamente, a comparar los efectos convectivos con los dispersivos. Se puede reordenar este criterio de la siguiente forma:

$$\rho_l \cdot \Omega \cdot k' \cdot \mathcal{D}_z \ll u_z^2 \quad (\text{D.1})$$

Se puede notar que, a diferencia de la relación propuesta por Carberry ($h_l > 150 \cdot d_p$), este criterio no depende del largo o altura del lecho catalítico, pero si del diámetro de partícula (mediante Ω) y del reactor (mediante u_z). Por lo mismo, ambos criterios serán útiles en el dimensionamiento del reactor.

D.2. Factor de efectividad total

La definición más formal^[32] para este factor es:

$$\Omega = \frac{\eta}{1 + \eta \cdot \rho_l \cdot k' / k_c \cdot a_c} \quad (\text{D.2})$$

En donde η es el factor de efectividad interna (el cual incorpora los efectos dispersivos intrapartícula), ρ_l es la densidad del lecho catalítico, k_c es el coeficiente de transferencia de masa, y a_c es la superficie específica del lecho catalítico.

Como se observa el factor de efectividad total, dependerá de las características del catalizador y del reactor, así como de las propiedades del fluido.

D.3. Deducción de la ecuación de diseño

Para la deducción se utilizará la Ecuación 3.2, que en término de derivadas ordinarias se expresa como:

$$u_z \cdot \frac{dC_{\text{TG}}}{dz} = \Omega \cdot r_{\text{TG}}$$

Además, para la velocidad de reacción se utilizará la siguiente equivalencia:

$$r_{\text{TG}} = \rho_l \cdot r'_{\text{TG}}$$

y al suponer pseudo-primer orden ($-r'_{\text{TG}} = k' \cdot C_{\text{TG}}$), se tiene

$$u_z \cdot \frac{dC_{\text{TG}}}{dz} = -\Omega \cdot \rho_l \cdot k' \cdot C_{\text{TG}}$$

Si se expresa la conversión en términos de la conversión, $C_{\text{TG}} = C_{\text{TG},0} \cdot (1 - X)$, se tiene:

$$u_z \cdot \frac{dX}{dz} = \Omega \cdot \rho_l \cdot k' \cdot (1 - X)$$

Utilizando separación de variables,

$$\frac{dX}{1 - X} = \frac{\Omega \cdot \rho_l \cdot k'}{u_z} \cdot dz$$

Por otro lado, se tiene que

$$dV = \frac{dW}{\rho_l} = \frac{v_0}{u_z} \cdot dz$$

Luego, el diferencial de posición se puede escribir como

$$dz = \frac{u_z}{\rho_l \cdot v_0} \cdot dW$$

Por lo tanto, la expresión a resolver será la siguiente:

$$\frac{dX}{1 - X} = \frac{\Omega \cdot k'}{v_0} \cdot dW$$

Integrando, considerando que $X(0) = W(0) = 0$, se obtiene la ecuación de diseño

$$W = -\frac{v_0}{\Omega \cdot k'} \cdot \ln(1 - X)$$

D.4. Dimensionamiento del reactor

Como se observa en la ecuación de diseño el parámetro característico de un reactor de lecho empacado es la masa de catalizador (W), el cual se determinará utilizando los siguientes parámetros:

- $k' = 5,0 \cdot 10^{-6} [\text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}]$
- $X = 0,988$
- $v_0 = 3,6 \cdot 10^{-3} [\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}]$

Por lo cual solo restará determinar el factor de efectividad total.

Cálculo del factor de efectividad total (Ω)

Este factor depende, como se indica de la Ecuación D.2, de otros parámetros del sistema:

1. Factor de efectividad interna (η).
2. Densidad del lecho catalítico (ρ_l).
3. Coeficiente de transferencia de masa (k_c).
4. Superficie específica del lecho catalítico (a_c).

Para determinar estos parámetros se deben fijar:

- $d_p = 3 [\text{mm}] = 3 \cdot 10^{-3} [\text{m}]$
- $d_r = 1 [\text{m}]$ (con $d_r = 333 \cdot d_p$)

Con los cuales se podrán determinar el resto de los parámetros.

Factor de efectividad interna

Para partículas esféricas, o cilindros con el diámetro igual a la altura, se define como:

$$\eta = \frac{1}{\phi_{\text{eq}}} \cdot \left[\frac{1}{\tanh(3\phi_{\text{eq}})} - \frac{1}{3\phi_{\text{eq}}} \right] \quad (\text{D.3})$$

en esta ecuación ϕ_{eq} corresponde al módulo de Thiele normalizado^[44]:

$$\phi_{\text{eq}} = L_p \sqrt{\frac{\rho_p \cdot k'}{D_{\text{TG}}^e}} \quad (\text{D.4})$$

En donde el largo característico (L_p) y la densidad (ρ_p) son propias del pellet, la difusividad efectiva (D_{TG}^e) es característica de los fluidos en el sistema y la constante cinética (k') es particular para la reacción química que se lleva a cabo.

Largo característico

Este parámetro se define como la razón entre el volumen ocupado por una partícula, y el área superficial de ésta:

$$L_p = \frac{V_p}{S_p}$$

Para el caso de partículas cilíndricas (con $h = d_p$ ^[64]):

$$L_p = \frac{\frac{\pi}{4} \cdot d_p^2 \cdot h}{\frac{\pi}{2} \cdot d_p^2 + \pi \cdot d_p \cdot h} = \frac{d_p}{6}$$

Para el caso de partículas esféricas:

$$L_p = \frac{\frac{\pi}{6} \cdot d_p^3}{\pi \cdot d_p^2} = \frac{d_p}{6}$$

Es decir, ambos pellets tienen el mismo largo característico, que para el caso en estudio sería:

$$L_p = \frac{3 \cdot 10^{-3} \text{ [m]}}{6} = 5 \cdot 10^{-4} \text{ [m]}$$

En lo que sigue se estudiará la geometría cilíndrica, pero se debe mencionar que los procedimientos serán análogos para otras formas de partículas.

Difusividad efectiva

Las difusividades para disoluciones diluidas de líquidos pueden aproximarse a partir de la correlación^[65]:

$$D_{TG} \text{ [m}^2/\text{s]} = 7,4 \cdot 10^{-12} \cdot \frac{(x_M \cdot \psi_M \cdot M_M)^{0,5} \cdot T}{\mu \cdot \bar{V}_{TG}^{0,6}}$$

con M_M el peso molecular del solvente (en este caso metanol), T la temperatura absoluta, \bar{V}_{TG} el volumen molar de soluto a la temperatura de ebullición normal, x_M la fracción molar del solvente, μ la viscosidad dinámica de la solución y ψ_M el parámetro de asociación.

Para el sistema en estudio, los valores son los siguientes: $M_M = 32$ [g/mol], $T = 338$ [K], $\bar{V}_{TG} = 1.100$ [cm³/mol], $x_M = 0,97$ y $\psi_M = 1,9$. Y para determinar la viscosidad de la mezcla, se utiliza la siguiente ecuación^[66]:

$$\ln \mu = \sum_i x_i \cdot \ln \mu_i$$

en donde $x_M = 0,97$, $\mu_M = 0,33$ [mPa · s], $x_{TG} = 0,03$ y $\mu_{TG} = 18$ [mPa · s]. Luego se tiene:

$$\mu = \exp [0,97 \cdot \ln (0,33) + 0,03 \cdot \ln (18)] = 0,37 \text{ [mPa} \cdot \text{s]}$$

Reemplazando los valores conocidos se obtiene:

$$D_{\text{TG}} = 7,4 \cdot 10^{-12} \cdot \frac{(0,97 \cdot 1,9 \cdot 32 [\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}])^{0,5} \cdot 338 [\text{K}]}{0,37 [\text{mPa} \cdot \text{s}] \cdot (1.100 [\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}])^{0,6}} = 7,73 \cdot 10^{-10} [\text{m}^2/\text{s}]$$

Es decir, la difusividad de los triglicéridos en metanol será de $7,73 \cdot 10^{-10} [\text{m}^2/\text{s}]$. Cabe destacar que ésta corresponde a la difusividad molecular, la cual no considera el medio poroso en el cual se encuentra. Para esto se define la *difusión efectiva* (D_{TG}^e), que incorpora las características del medio^[38,44].

$$D_{\text{TG}}^e = \frac{\bar{\varepsilon}_p}{\bar{\tau}} \cdot D_{\text{TG}}$$

donde $\bar{\varepsilon}_p$ corresponde a la porosidad del pellet y $\bar{\tau}$ al factor de tortuosidad. En ausencia de datos experimentales, una estimación razonable^[38,44,48] de estos parámetros son $\bar{\varepsilon}_p = 0,5$ y $\bar{\tau} = 4$. Utilizando estos valores, se tendrá:

$$D_{\text{TG}}^e = \frac{0,5}{4} \cdot 7,73 \cdot 10^{-10} = 9,66 \cdot 10^{-11} [\text{m}^2/\text{s}]$$

correspondiente a la difusión efectiva para el pellet cilíndrico.

Densidad del pellet

La densidad del pellet se determina mediante:

$$\rho_p = (1 - \bar{\varepsilon}_p) \cdot \rho_c$$

en donde ρ_c corresponde a la densidad del catalizador, que suponiendo que el catalizador está formado solo por óxido de titanio (anatasa) será de $3,9 [\text{g}/\text{cm}^3]$, luego:

$$\rho_p = (1 - 0,5) \cdot 3,9 = 1,95 [\text{g}/\text{cm}^3]$$

Ahora se pueden reemplazar los valores en la Ecuación D.4:

$$\phi_{\text{eq}} = 5 \cdot 10^{-4} [\text{m}] \sqrt{\frac{1.950 [\text{kg}/\text{m}^3] \cdot 5,0 \cdot 10^{-6} [\text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}]}{9,66 \cdot 10^{-11} [\text{m}^2/\text{s}]} = 5,02}$$

Finalmente, evaluando el módulo de Thiele equivalente en la Ecuación D.3, se obtiene el factor de efectividad interna:

$$\eta = \frac{1}{5,02} \cdot \left[\frac{1}{\tanh(3 \cdot 5,02)} - \frac{1}{3 \cdot 5,02} \right] = 0,19$$

Esto indica que los efectos dispersivos, al interior de la partícula, no pueden ser despreciados.

Densidad del lecho catalítico

Esta densidad dependerá de los espacios vacíos que presente el lecho, cuantificados mediante la porosidad del lecho ($\bar{\varepsilon}_l$), y por la densidad del pellet utilizado (ρ_p). Este parámetro se determina como:

$$\rho_l = (1 - \bar{\varepsilon}_l) \cdot \rho_p$$

Para el caso de pellets cilíndricos la porosidad del lecho es del 35 %^[48], luego la densidad es:

$$\rho_l = (1 - 0,35) \cdot 1,95 = 1,27 \text{ [g/cm}^3\text{]}$$

Cabe destacar que este parámetro dependerá de la geometría del pellet utilizado. Por ejemplo, para pellets esféricos, la porosidad del lecho es de 39 %.

Coefficiente de transferencia de masa

Para estimar este coeficiente se utiliza la correlación de transferencia de masa para lechos fijos^[67], la cual es válida para líquidos (con $Re > 0,01$):

$$\bar{\varepsilon}_l \cdot J_D = \frac{0,765}{Re^{0,82}} + \frac{0,365}{Re^{0,386}}$$

Esta expresión involucra los siguientes adimensionales:

1. Número de Reynolds

$$Re = \frac{\rho \cdot d_{eq} \cdot u_z}{\mu}$$

2. Número de Sherwood

$$Sh = \frac{k_c \cdot d_{eq}}{D_{TG}}$$

3. Número de Schmidt

$$Sc = \frac{\mu}{\rho \cdot D_{TG}}$$

4. Factor de Colburn

$$J_D = \frac{Sh}{Re \cdot Sc^{1/3}}$$

Para partículas no esféricas, el diámetro equivalente empleado en los números de Reynolds y Sherwood es $d_{eq} = \sqrt{S_p/\pi}$, donde S_p es el área de superficie externa de la partícula.

Reordenando las ecuaciones, se obtiene la siguiente expresión:

$$k_c = \frac{\mu^{1/3} D_{TG}^{2/3}}{\bar{\varepsilon}_l \cdot d_{eq} \cdot \rho^{1/3}} \cdot (0,765 \cdot Re^{0,18} + 0,365 \cdot Re^{0,614}) \quad (D.5)$$

El diámetro equivalente de una partícula cilíndrica es

$$d_{eq} = \sqrt{\frac{\frac{3}{2}\pi d_p^2}{\pi}} = 3 \cdot 10^{-3} \text{ [m]} \cdot \sqrt{\frac{3}{2}} = 3,7 \cdot 10^{-3} \text{ [m]}$$

Luego, el número de Reynolds será:

$$\text{Re} = \frac{804 \text{ [kg/m}^3\text{]} \cdot 3,7 \cdot 10^{-3} \text{ [m]} \cdot 4,63 \cdot 10^{-3} \text{ [m/s]}}{3,7 \cdot 10^{-4} \text{ [Pa} \cdot \text{s]}} \approx 37$$

Reemplazando los datos conocidos en la Ecuación D.5, se tiene

$$k_c = \frac{(3,7 \cdot 10^{-4})^{1/3} \cdot (7,73 \cdot 10^{-10})^{2/3}}{0,35 \cdot 3,7 \cdot 10^{-3} \cdot 804^{1/3}} \cdot (0,765 \cdot 37^{0,18} + 0,365 \cdot 37^{0,614}) = 2,43 \cdot 10^{-5} \text{ [m/s]}$$

Entonces el coeficiente de transferencia de masa para partículas cilíndricas es $2,43 \cdot 10^{-5} \text{ [m/s]}$.

Superficie específica del lecho catalítico

Para determinar este parámetro se utiliza la siguiente expresión:

$$a_c = \frac{S_p}{V_p} \cdot (1 - \bar{\varepsilon}_l) = \frac{1}{L_p} \cdot (1 - \bar{\varepsilon}_l)$$

que para el caso en estudio será

$$a_c = \frac{1}{5 \cdot 10^{-4} \text{ [m]}} \cdot (1 - 0,35) = 1.300 \text{ [m}^{-1}\text{]}$$

Ahora que se conocen todos los parámetros, se pueden evaluar en la Ecuación D.2:

$$\Omega = \frac{0,19}{1 + (0,19 \cdot 1.270 \cdot 5,0 \cdot 10^{-6}) / (2,43 \cdot 10^{-5} \cdot 1.300)} \approx 0,18$$

Por lo tanto, los efectos dispersivos (internos y externos) son relevantes en este sistema.

Dimensionamiento del reactor

Si bien se cuenta con todos los parámetros para resolver la ecuación de diseño, primero se corroborará que se puede despreciar la dispersión axial, para lo cual se utilizará el criterio de Young & Finlayson (simplificado mediante la Ecuación D.1):

$$\rho_l \cdot \Omega \cdot k' \cdot \mathcal{D}_z \ll u_z^2$$

Cuando el flujo es laminar ($Re < 40$) la dispersión axial es igual a la difusión molecular^[44], es decir, $\mathcal{D}_z = D_{TG}$. Luego, se puede reescribir el criterio como:

$$\rho_l \cdot \Omega \cdot k' \cdot D_{TG} \ll u_z^2$$

Utilizando los valores para el caso de pellets cilíndricos se obtiene:

$$8,77 \cdot 10^{-13} \text{ [m}^2/\text{s}^2] \ll 2,14 \cdot 10^{-5} \text{ [m}^2/\text{s}^2]$$

Por lo tanto se cumple con el criterio, lo que permite utilizar la Ecuación 3.3 para dimensionar el reactor de lecho empacado,:

$$W = -\frac{3,6 \cdot 10^{-3} \text{ [m}^3 \cdot \text{s}^{-1}]}{0,18 \cdot 5,0 \cdot 10^{-6} \text{ [m}^3 \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}]} \cdot \ln(1 - 0,988) \approx 18 \text{ [t]}$$

Es decir, para alcanzar una conversión del 98,8% se requieren de 18 toneladas de lecho catalítico.

Además utilizando la Ecuación 3.4 se puede determinar la altura del lecho catalítico, como se muestra a continuación:

$$h_l = \frac{4 \cdot 18.000 \text{ [kg]}}{1.270 \text{ [kg} \cdot \text{m}^{-3}] \cdot \pi \cdot (1 \text{ [m]})^2} \approx 18 \text{ [m]}$$

Se debe notar que se cuenta con las dimensiones del lecho catalítico, pero no del reactor.

D.5. Diseño del reactor

Para el diseño, lo primero que se debe considerar es que el volumen del reactor será entre un 20 y 30% mayor que el volumen requerido por el catalizador^[68], lo cual se aplica directamente a la altura de este equipo:

$$h_r = 1,2 \cdot h_l = 1,2 \cdot 18 \text{ [m]} = 21,6 \text{ [m]}$$

Se escogió un margen del 20% con respecto a la altura del lecho, lo cual corresponde solamente a la sección cilíndrica del contenedor.

Otra consideración para el diseño es el espesor de la envolvente (ϵ), el cual para reactores con resistencia a la corrosión debe ser superior a 8 [mm]^[68]. Y será precisamente este espesor mínimo el escogido.

Los parámetros de diseño de un contenedor cilíndrico son la altura, diámetro y espesor, datos con los cuales ya se cuenta para el reactor en estudio, y que permiten estimar la masa de acero inoxidable requerida para sus construcción.

El reactor se puede descomponer en un manto cilíndrico y dos cabezas semiesféricas. La masa requerida para el manto se puede expresar como:

$$m_{\text{manto}} = \pi \cdot d_r \cdot h_r \cdot \epsilon \cdot \rho_{ss}$$

en donde ρ_{ss} corresponde a la densidad del acero inoxidable. Y por otro lado, la masa de las dos cabezas se estima mediante:

$$m_{\text{esfera}} = \pi \cdot d_r^2 \cdot \epsilon \cdot \rho_{ss}$$

Luego, la masa total sería:

$$m_{\text{total}} = \pi \cdot d_r \cdot \epsilon \cdot \rho_{ss} \cdot (h_r + d_r)$$

Utilizando los valores reales, se tiene que

$$m_{\text{total}} = \pi \cdot 1 \text{ [m]} \cdot 8 \cdot 10^{-3} \text{ [m]} \cdot 7.833 \left[\frac{\text{kg}}{\text{m}^3} \right] \cdot (21,6 + 1) \text{ [m]} \approx 4.450 \text{ [kg]}$$

Si bien se estimó que se requieren 4.450 [kg] de acero, esto no contempla soportes o escotillas, por lo que se suele incorporar un peso extra asociado a estas estructuras. Para el caso de contenedores instalados en posición vertical se recomienda considerar un 20 % de material extra^[50], con lo cual la masa total del acero requerida será:

$$m_{ss} = 1,2 \cdot 4.450 \text{ [kg]} \approx 5.340 \text{ [kg]}$$

De esta forma se obtienen todas las dimensiones del contenedor.

Anexo E

Análisis económico

E.1. Actualización de precios

Para los materiales de construcción de los reactores de lecho empacado se tienen las siguientes reglas empíricas, que entregan el precio en dólares del año 1990^[50]:

$$P_{\text{contenedor}} \text{ [USD]} = 445,5 \cdot m_{ss}^{0,66}$$

$$P_{\text{catalizador}} \text{ [USD]} = 1,18 \cdot W$$

Para la configuración con un solo reactor se tiene que $m_{ss} = 5.340$ [kg] y $W = 18$ [t], luego

$$P_{\text{contenedor}} = 445,5 \cdot 5.340^{0,66} \approx 128.500 \text{ [USD]}$$

$$P_{\text{catalizador}} = 1,18 \cdot 18.000 \approx 21.200 \text{ [USD]}$$

Es decir, el costo total del reactor sería:

$$P_{\text{reactor},1990} = 128.500 \text{ [USD]} + 21.200 \text{ [USD]} = 149.700 \text{ [USD]}$$

La actualización de precios se efectúa de la siguiente manera:

$$P_{\text{reactor},2014} = \frac{I_{2014}}{I_{1990}} \cdot P_{\text{reactor},1990}$$

En donde I_{1990} corresponde al CEPCI del año 1990 (igual a 357,6), e I_{2014} a este mismo índice pero para el año 2014 (igual a 580,2).

Finalmente el precio de compra del reactor, actualizado al año 2014, es:

$$P_{\text{reactor},2014} = \frac{580,2}{357,6} \cdot 149.700 \text{ [USD]} \approx 243.000 \text{ [USD]}$$

E.2. Precios de mercado

A continuación se incluyen los precios utilizados en este estudio:

Tabla E.1: Precios de mercado.

	Precio [USD/kg]
<i>Materias primas</i>	
Aceite vegetal usado	0,18 – 0,38
Ácido clorhídrico	0,17
Hidróxido de sodio	0,23
Metanol	0,40
<i>Producto</i>	
Biodiesel	0,54
<i>Servicios</i>	
Agua	0,39
Electricidad	0,15*
Vapor	0,03
Tratamiento de residuos	0,23
<i>Trabajadores</i>	
Sueldo operario	12.000**

* Valor en [USD/kWh].

** Valor en [USD/año].

E.3. Estimación número de operarios

El número de operarios requeridos en una planta químicas, se puede estimar por la ecuación:

$$N_O = 4,5 \cdot (6,29 + 31,7 \cdot E_S^2 + 0,23 \cdot E_{NS})^{0,5} \quad (\text{E.1})$$

En donde N_O es el número de operarios, E_S son las etapas que involucran el manejo de partículas sólidas y E_{NS} las etapa que no^[52].

Para el caso del proceso homogéneo, los 11 equipos presentes no involucran el manejo de sólidos. Luego reemplazando en la Ecuación E.1 se tiene

$$N_O = 4,5 \cdot (6,29 + 31,7 \cdot 0^2 + 0,23 \cdot 11)^{0,5} = 13,4$$

Es decir, para la operación del sistema homogéneo se requiere de 14 trabajadores.