



Universidad de Valladolid



**ESCUELA DE INGENIERÍAS
INDUSTRIALES**

UNIVERSIDAD DE VALLADOLID

ESCUELA DE INGENIERIAS INDUSTRIALES

Grado en Ingeniería Química

**PRODUCCIÓN DE BIODIÉSEL A PARTIR
DE ACEITE DE GIRASOL EN UNA PLANTA
PILOTO DE REACCIÓN POR CAVITACIÓN**

Autora: Gil Martín, Rocío

Tutor:

**Antolín Giraldo, Gregorio
Ingeniería Química y Tecnología del
Medio Ambiente**

Valladolid, Julio 2017



Universidad de Valladolid



**ESCUELA DE INGENIERÍAS
INDUSTRIALES**



RESUMEN

En este trabajo, se realiza la puesta en marcha de una planta de reacción por cavitación para la obtención de biodiésel. El principal objetivo es la demostración de los beneficios, a nivel operativo, que produce la tecnología de cavitación. Para ello, se usa un reactor de cavitación de 1L de capacidad, en el cual se instalarán dos placas de orificio cuyo diseño depende de las propiedades de la mezcla. El proceso consta de una serie de pruebas usando aceite de girasol como materia prima y metóxido sódico como catalizador. Cada prueba se lleva a cabo a una temperatura controlada de 60°C durante 2 horas. Los productos obtenidos son: biodiésel y glicerina, que se almacenan para ser tratados posteriormente.

Palabras clave: biodiésel, transesterificación, cavitación hidrodinámica, reactor estático de cavitación, placas de orificio.

ABSTRACT

In this work, the start-up of a reaction plant by cavitation for the production of biodiesel is carried out. The main objective is the demonstration of the operational benefits of cavitation technology. For this purpose, a 1 L capacity cavitation reactor is used in which two orifice plates will be installed and whose design depends on the properties of the mixture. The process consists of a series of tests using sunflower oil as raw material and sodium methoxide as catalyst. Each test is carried out at a controlled temperatura of 60°C for 2 hours. The products obtained are: biodiesel and glycerin that are stored for further treatment.

Keywords: biodiesel, transesterification, hydrodynamic cavitation, static cavitation reactor, orifice plates.



Universidad de Valladolid



**ESCUELA DE INGENIERÍAS
INDUSTRIALES**



1. INTRODUCCIÓN	3
1. 1. Biodiésel	3
1.2. Obtención del biodiésel	6
1.2.1. Materias primas	6
1.2.2. Reacción de obtención de biodiésel mediante transesterificación .	8
1.2.3. Variables que afectan a la reacción de transesterificación.....	10
1.2.4. Reacciones secundarias en el proceso de obtención de biodiésel	12
1.3. Procesos de producción de biodiésel.....	13
1.3.1. Proceso discontinuo	13
1.3.2. Proceso continuo	14
1.3.3. Proceso combinado esterificación-transesterificación	15
1.3.4. Proceso en condiciones supercríticas	16
1.4. Producción de biodiésel mediante cavitación	17
1.4.1. Cavitación	17
1.4.2. Cavitación hidrodinámica	18
1.4.3. Reactores de cavitación hidrodinámica	21
1.5. Situación actual de los biocarburantes.....	22
1.6. Perspectivas futuras del uso del biodiésel	25
2. OBJETIVOS	27
3. MATERIALES Y MÉTODOS	29
3.1. Instalación.....	29
3.2. Materiales utilizados.	36
3.3. Propiedades termodinámicas	38
3.4. Reactor de cavitación estático y diseño de placas orificio	47
3.5. Desarrollo experimental	54
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	59
5. CONCLUSIONES	63
6. BIBLIOGRAFÍA	65
ANEXOS	69



Universidad de Valladolid



ESCUELA DE INGENIERÍAS
INDUSTRIALES



1. INTRODUCCIÓN

1. 1. Biodiésel

El biodiésel se puede definir como una mezcla de ésteres metílicos o etílicos de origen natural, obtenidos a partir de la transesterificación de cualquier tipo de aceite vegetal o grasa animal, y mediante la esterificación de los ácidos grasos, y que se emplea como biocarburante (1).

Los ésteres del biodiésel se caracterizan por sus propiedades físicas tales como: densidad, viscosidad, índice de yodo, índice de ácido, calor de combustión, volatilidad....

El uso de aceites vegetales y animales para producir biodiésel tiene un gran interés debido a su naturaleza menos contaminante y renovable en comparación con el diésel convencional. La principal aplicación del biodiésel es como carburante para vehículos diesel, pero también se utiliza para sustituir al gasóleo C de calefacción. Los ésteres metílicos son también intermedios en la síntesis de muchos productos utilizados en la química fina. Además de mejores características desde el punto de vista ecológico y energético, destaca también la posibilidad de emplearse de forma inmediata en los motores tipo diésel ya que el biodiésel produce una correcta y completa combustión, sin requerir ningún tipo de modificación en los motores existentes, pudiendo alimentarse alternativamente con gasoil, biodiésel o mezclados entre sí, en cualquier proporción.

Entre las ventajas más importantes en el empleo de biodiésel, están las siguientes:

- El biodiésel es un combustible líquido que no daña el medio ambiente en caso de derrame, ya que es biodegradable.
- Se produce a partir de materias primas renovables, por lo que se puede considerar inagotable.
- No contiene prácticamente azufre, por lo que no emitirá SO_2 en los humos y, por ello, no contribuirá al efecto de la lluvia ácida.
- Mejora la combustión no generando apenas partículas en suspensión.
- El CO_2 producido es el incorporado por las plantas durante la fotosíntesis, por lo que no contribuirá al efecto invernadero.
- Posee alto valor lubricante, por lo que facilitará su empleo en el pistón del motor.
- De forma general, el biodiésel es más fácil de producir y más eficiente que el diésel convencional.
- El biodiésel se puede producir de forma local aprovechando los recursos o cultivos locales, lo que, por ser una fuente de energía



autóctona, contribuirá en la zona con todas las ventajas económicas y sociales que ello representa.

Es cierto que el empleo del biodiésel en comparación con el diésel convencional presenta muchas ventajas, pero también se pueden enumerar algunos inconvenientes:

- El biodiésel tiene menor poder calorífico, volatilidad y estabilidad a la oxidación que el diésel.
- Tiene mayor viscosidad cinemática, punto de fluidez, punto de turbidez y emisiones de NO_x.
- Tiene una naturaleza corrosiva frente al cobre y al latón.
- Es disolvente de algunos tipos de plásticos que se emplean actualmente en algunas conducciones de los motores diésel, lo que obligaría a su sustitución.

En cuanto a los costes de producción de este biocombustible, el principal aspecto que influye en el coste final es el de las materias primas. Este coste supone aproximadamente el 60-75% del coste total de producción. También influyen los costes del proceso de transesterificación y la recuperación del subproducto (glicerina). Se pueden reducir estos costes operando de forma continua o recuperando la glicerina para comercializarla (2).

Propiedades del biodiésel

El biodiésel es un líquido amarillo ámbar claro, con una viscosidad similar al diésel convencional. Es inflamable y a diferencia del diésel, no es explosivo. Su punto de inflamación corresponde con 423 K mientras que el del diésel es de 337K.

El biodiésel es biodegradable y no tóxico, y reduce las emisiones tóxicas y otras cuando se quema como combustible.

La calidad del biocombustible depende de las características de la materia prima empleada y del proceso que se lleva a cabo para su producción. Una vez obtenido, es necesario su análisis para comprobar que cumple con las propiedades impuestas por la Norma UNE 14214 (3). En la Tabla 1, puede verse los principales requisitos que debe cumplir el biodiésel según la Norma UNE 14214.

El biodiésel tiene propiedades que hacen que sea un combustible menos contaminante que el diésel, además de tener mejores propiedades en cuanto al contenido de azufre, punto de inflamación, contenido aromático y biodegradabilidad, como se ha comentado anteriormente.

Tabla1. Características principales del biodiésel según normal UNE 14214.

Propiedad	Unidad	Límites	Norma
Contenido en ésteres	% (m/m)	Min. 96,5	EN 14103
Densidad a 15°C	kg/m ³	860-900	EN ISO 3675
Viscosidad cinemática a 40 °C	mm ² /s	3,5-5,0	EN ISO 3104
Punto de inflamación	°C	Mín.120	EN ISO 3679
Contenido en azufre	mg/kg	Máx.10,0	EN ISO 20846/20884
Residuo carbonoso	% (m/m)	Máx. 0,30 (muestra 10%)	EN ISO 10370
Número de cetano	-	Mín. 51,0	EN ISO 5165
Contenido en cenizas sulfatadas	% (m/m)	Máx. 0,02	EN ISO 3987
Contenido en agua	mg/kg	Máx. 500	EN ISO 12937
Contaminación total	mg/kg	Máx. 24	EN ISO 12662
Corrosión en lámina de cobre (3h/50°C)	Clasificación	Clase 1	EN ISO 2160
Estabilidad a la oxidación 110°C	horas	Mín. 6	EN ISO 14112
Índice de acidez	mg KOH/g	Máx. 0,50	EN 14104
Índice de yodo	g yodo/100 g	Máx. 120	EN ISO 14111
Éster metílico de ácido linolénico	mg/kg	Máx. 12,0	EN 14103
Contenido en metanol	% (m/m)	Máx. 0, 20	EN 14110
Contenido en monoglicéridos	% (m/m)	Máx. 0,80	EN ISO 14105
Contenido en diglicéridos	% (m/m)	Máx. 0,20	EN ISO 14105
Contenido en triglicéridos	% (m/m)	Máx. 0,20	EN ISO 14105
Glicerol libre	% (m/m)	Máx. 0,02	EN 14105/14106
Glicerol total	% (m/m)	Máx. 0,25	EN 14105
Sales metálicas(Na+K)	mg/kg	Máx. 5,0	EN 14108/14109
Sales metálicas(Ca+Mg)	mg/kg	Máx. 5,0	EN 14538
Contenido en fósforo	mg/kg	Máx. 10,0	EN 14107



1.2. Obtención del biodiésel

1.2.1. Materias primas

Una de las cosas más importantes a la hora de producir biodiésel es la elección de la materia prima, esta deberá tener como principal requisito, un alto contenido en triglicéridos. La elección adecuada determinará el proceso de producción a seguir y representa un elevado porcentaje del coste total de producción de biodiésel.

Entre las propiedades más importantes de las materias primas usadas están: distribución de ácidos grasos, acidez, humedad, contenido de materia no saponificable, presencia de impurezas, viscosidad y poder calorífico (4).

Las materias primas utilizadas se pueden clasificar en: aceites vegetales convencionales, aceites vegetales alternativos, aceites de microalgas, aceites de freír usados y grasas animales.

- Aceites vegetales convencionales

Los principales aceites vegetales usados para la producción de biodiésel han sido los aceites de semillas oleaginosas. En países como Austria, Alemania, Francia y España se utilizan aceites de girasol y colza, la soja en Estados Unidos y Argentina y el aceite de palma en países tropicales como Malasia, Indonesia, Colombia, Costa Rica y Ecuador. Estos aceites son los de mayor producción a nivel mundial y también son muy demandados en el mercado alimentario.

El aceite de colza se caracteriza por tener alto contenido de ácidos grasos monoinsaturados (principalmente el ácido linolénico) y bajos niveles de ácidos grasos saturados y poliinsaturados. Estas características hacen que este aceite sea bastante estable químicamente y que se comporte a bajas temperaturas (5).

El aceite de girasol se caracteriza por tener alto contenido de ácido linoléico. Mediante modificaciones genéticas se ha conseguido obtener un aceite de girasol con alto contenido en ácido oléico y con distribución de ácidos grasos, que produce mejoras en el biodiésel obtenido y ciertas ventajas respecto al aceite de colza.

Entre los aceites convencionales, el de palma es el que posee el mayor contenido de ácidos grasos saturados (alrededor del 50%) siendo los mayoritarios el ácido palmítico y el oléico. Esto junto a su alto contenido de estabilizantes naturales, hace que el aceite de palma posea mayor estabilidad química que el resto de aceites convencionales (6).

La principal ventaja de los aceites convencionales tradicionales es su facilidad de producción en diversos países. Sin embargo, su uso presenta el inconveniente de la competencia en el mercado alimentario, pudiendo



conducir a una disminución de la cantidad de estos aceites y su aumento de precio. Hay un factor importante a tener en cuenta, ya que algunos estudios sugieren que los biocombustibles basados en aceite de colza y soja tienen una alta huella de carbono.

- Aceites vegetales alternativos

Una oleaginosa alternativa ideal para la producción de biodiésel debe caracterizarse por una gran adaptabilidad climática a la región donde se cultiva, disponibilidad regional, alto contenido de aceite, bajo contenido de ácidos grasos libres, compatibilidad con la estructura existente en el campo, bajas necesidades agrícolas (fertilizantes, agua, pesticidas), mercado potencial para los subproductos y la habilidad de crecer en tierras no deseables para la agricultura y/o fuera de temporada de los cultivos tradicionales (7).

Estas características y el interés por materias primas que no compitan en el mercado de la alimentación han impulsado la idea del uso de aceites procedentes de cultivos energéticos como *Jatropha curcas* (piñón), *Camenlina sativa* y *Crambe abyssinica*.

Existen otros cultivos que se adaptan mejor a las condiciones de nuestro país y que presentan rendimientos de producción mayores, se trata de los cultivos de *Brassica carinata* y *Cynara cardunculus*. La *Brassica carinata* es una alternativa real al secano y regadío extensivo. La *Cynara cardunculus* es un cultivo plurianual y permanente, de unos diez años de ocupación del terreno, y orientado fundamentalmente a la producción de biomasa, aunque también pueden aprovecharse sus semillas para la obtención de aceite. Se obtienen de 2.000 a 3.000 kg de semillas, cuyo aceite sirve de materia prima para la fabricación de biodiésel (8).

- Aceites de microalgas

Las algas suponen una gran alternativa como materia prima a la hora de producir biodiésel ya que poseen un alto contenido de aceite y además tienen una alta tasa de crecimiento, son capaces de crecer en cualquier ambiente que posea luz solar.

Las ventajas más importantes de las microalgas como materia prima son: su contenido en aceite es mucho más alto que las plantas oleaginosas, este biofuel es más ecológico ya que requiere menos área superficial comparado con los cultivos convencionales, algunas algas oleaginosas pueden ser cultivadas en agua de mar o agua salobre, son excelentes capturando CO₂ y el biodiésel que se obtiene de estas microalgas es uno de los pocos biocombustibles con emisiones negativas de CO₂ (9).



- Aceites de freír usados

Estos aceites presentan un bajo nivel de reutilización, por lo que no sufren grandes alteraciones y muestran una buena aptitud para su aprovechamiento como biocombustible. Como desventaja, se puede citar su dificultad de recogida y su control debido a su carácter de residuo. Otros problemas del uso de aceites reciclados son su alto contenido en material no saponificable, cantidad de agua y alto contenido de ácidos grasos libres, lo que requiere de procesos para acondicionar el aceite. También el producto suele presentar una baja estabilidad a la oxidación, por lo que no cumple la norma UNE 14214 y obliga a agregar antioxidantes. Finalmente la calidad del biodiésel producido normalmente no cumple con las especificaciones de pureza requeridas, por lo que debe ser sujeto a una destilación. Todos estos problemas y procesos adicionales elevan los costes de producción.

A pesar de estos problemas los aceites reciclados son considerados como una de las alternativas con mejores perspectivas en la producción de biodiésel, ya que es la materia prima más barata, y con su utilización se evitarían los costes de tratamiento como residuo.

- Grasas animales

Las grasas se encuentran debajo de los tejidos animales y están formadas por combinación de ácidos grasos, glicerina y pequeñas cantidades de otros compuestos.

Mientras que en los aceites vegetales los ácidos grasos mayoritarios son el oleico y el linoleico, las grasas animales poseen mayor contenido de ácido graso palmítico y esteárico. La manteca de cerdo, por ejemplo, es más rica en ácidos grasos saturados que la grasa de pollo, estas proporciones de ácidos grasos son iguales o mejores que las del aceite de palma.

Las grasas tienen menos coste en comparación con los aceites vegetales pero su disponibilidad en el mercado es más limitada por tratarse de subproductos de la industria cárnica. Por este motivo, actualmente existen pocos estudios dedicados a la obtención de biodiésel a partir de grasas animales.

1.2.2. Reacción de obtención de biodiésel mediante transesterificación.

El método utilizado comercialmente para la obtención de biodiésel es la transesterificación (también llamada alcoholisis). Se basa en la reacción de aceites o grasas (constituido principalmente por triglicéridos), con alcoholes de bajo peso molecular (metanol, etanol, propanol, butanol) para producir ésteres alquílicos y glicerina. El objetivo de este proceso es disminuir la viscosidad del aceite en presencia de un catalizador.

La reacción de transesterificación, que se presenta en la Figura 1, es reversible y se desarrolla en una proporción molar de alcohol a triglicérido de



3 a 1, reaccionando 1 mol de triglicérido con 3 moles de alcohol (en la práctica se suele añadir una cantidad adicional de alcohol para desplazar la reacción hacia la formación del éster). Según la reacción planteada en la Figura 1, 100 kg de grasa o aceite y 11 kg de metanol producen, a través de la reacción de transesterificación, 100 kg de ésteres metílicos y 11 kg de glicerina (10).

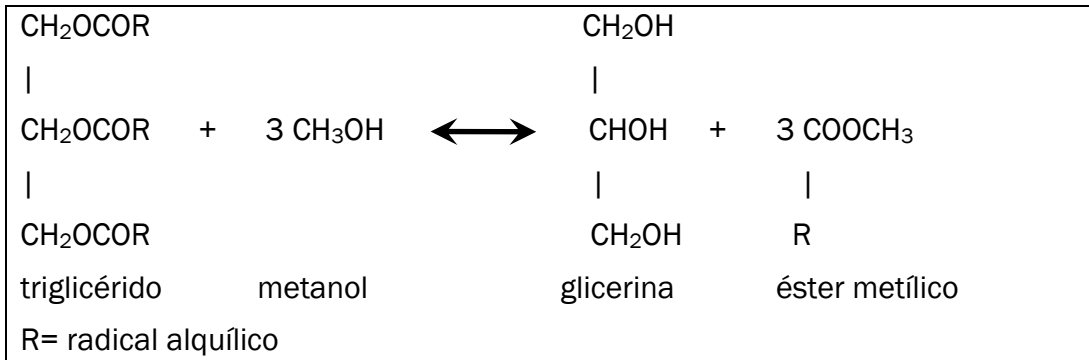
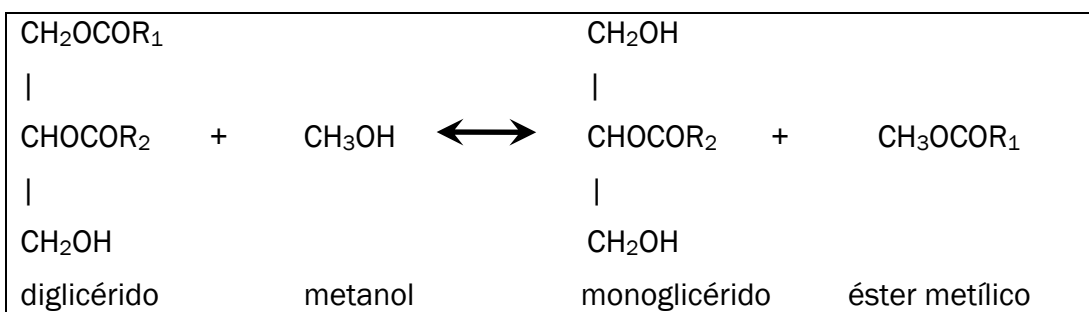
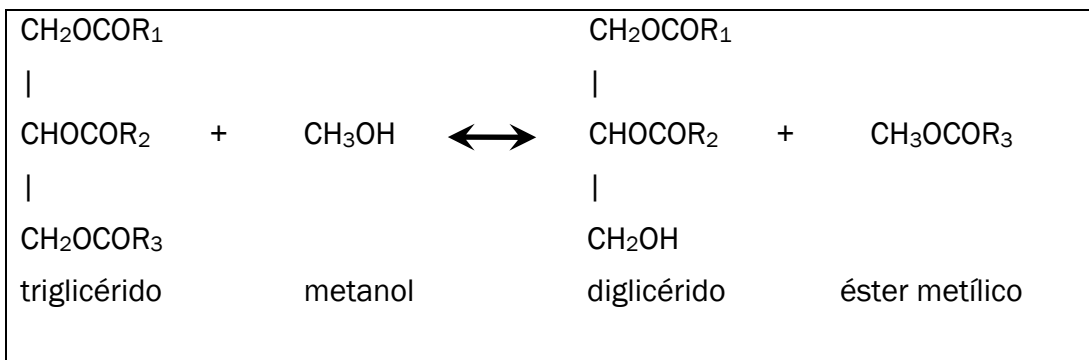


Figura 1. Reacción de transesterificación

En la Figura 2, se presentan las diferentes reacciones que tienen lugar en la transesterificación, químicamente consiste en tres reacciones reversibles y consecutivas. El triglicérido es convertido consecutivamente en diglicérido, monoglicérido y glicerina. En cada reacción, se libera un mol de éster metílico.



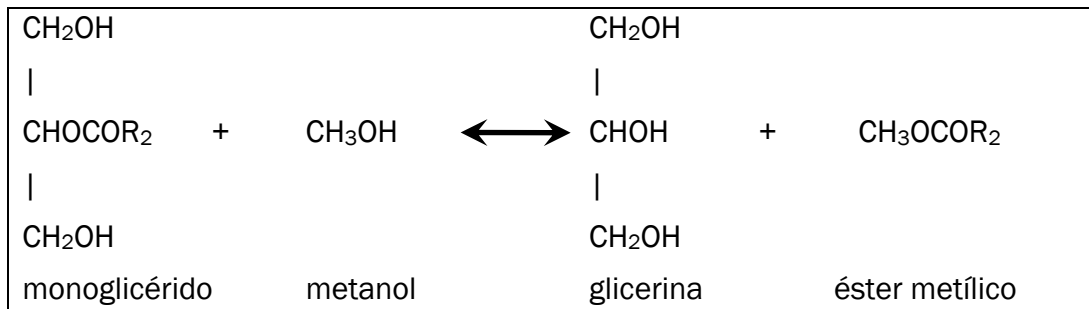


Figura 2. Reacciones implicadas en la transesterificación.

1.2.3. Variables que afectan a la reacción de transesterificación.

Existen diferentes factores que afectan de un modo u otro a la reacción de transesterificación, entre ellos, cabe destacar: la relación molar de triglicéridos y alcohol, el catalizador usado, la temperatura y la presión de reacción, el tiempo de reacción, la acidez y el agua contenida en los aceites.

- Acidez y humedad

Los contenidos de ácidos grasos y de humedad son parámetros importantes de la viabilidad del proceso de transesterificación. Para que se realice la reacción completa se necesita una composición de ácidos grasos libres menor al 3% en masa. Cuanto más alta es la acidez del aceite, menor es la conversión. Por otro lado, tanto el exceso como la deficiencia de catalizador pueden producir la formación de jabón. Además de que, la presencia de humedad, disminuye el rendimiento de la reacción, pues el agua reacciona con los catalizadores formando jabones (11).

Las materias primas usadas como base para el proceso de transesterificación deben cumplir ciertas especificaciones. Los triglicéridos deben tener un valor ácido bajo y los materiales deben contener baja humedad. La adición de catalizador de NaOH compensa la alta acidez, pero el jabón resultante provoca un aumento de viscosidad o de formación de geles que interfieren en la reacción y en la separación de glicerol. Cuando no se dan estas condiciones, los rendimientos de la reacción se reducen sustancialmente.

En casos de alta acidez, para evitar todos estos problemas, se emplea una transesterificación en medio ácido.

- Tipo de catalizador y concentración

Los catalizadores empleados para la transesterificación de los triglicéridos se pueden clasificar en alcalinos, ácidos, enzimáticos o catalizadores heterogéneos, siendo los básicos y en particular los hidróxidos los más utilizados. Si el aceite usado tiene un alto grado de ácidos grasos y elevada humedad, los catalizadores ácidos son los más adecuados. Estos ácidos pueden ser: sulfúrico, fosfórico o ácido sulfónico.



En los procesos de metanólisis alcalina, los principales catalizadores que se usan son el hidróxido potásico y el hidróxido sódico, ambos en concentraciones de 0,4 a 2% v/v de aceite.

Aunque el proceso de transesterificación, con catalizadores alcalinos, para transformar los triglicéridos en sus correspondientes ésteres metílicos tiene una conversión muy alta en un periodo más corto de tiempo, tiene algunos inconvenientes: el catalizador debe ser separado del producto final, la recuperación del glicerol puede resultar difícil, el agua alcalina resultante del proceso debe ser tratada y los ácidos grasos y el agua afectan a la reacción.

- Relación molar de alcohol/aceite y tipo de alcohol

Una de las variables más importantes que afectan al rendimiento del proceso es la relación molar del alcohol y los triglicéridos. La relación estequiométrica requiere 3 moles de alcohol y 1 mol de triglicérido para producir 3 moles de ésteres y 1 mol de glicerol. La transesterificación es una reacción de equilibrio que necesita un exceso de alcohol para conducir la reacción al lado de la obtención del biodiesel. Para una conversión máxima se debe utilizar una relación molar de 6:1. En cambio, un valor alto de relación molar de alcohol afecta a la separación de glicerina debido al incremento de solubilidad. Cuando la glicerina se mantiene en la solución hace que la reacción revierta hacia la izquierda, disminuyendo el rendimiento de los ésteres.

El alcohol que se suele utilizar es el metanol en detrimento del etanol, ya que el metanol es más barato, más sencillo de recuperar (puesto que el etanol y el agua forman un azeótropo) y menos inflamable (el punto de inflamación del etanol es más bajo).

- Tiempo de reacción y temperaturas

La conversión aumenta con el tiempo de reacción. Así, Freedman y otros investigadores (12) transesterificaron aceite de cacahuete, semilla de algodón, girasol y soja con una relación molar de 6:1 de metanol, con un catalizador de metóxido sódico al 0,5% w/w de aceite, a 333 K según el autor. Después de 1 minuto se observó un rendimiento de aproximadamente el 80% para la soja y el girasol, después de una hora la conversión era la misma para los cuatro, con un valor aproximado del 93%.

La transesterificación se puede producir a diferentes temperaturas, dependiendo del tipo de aceite. En el caso de aceite refinado con metanol (6:1) al 1% w/w NaOH, la reacción se estudió a tres temperaturas diferentes. Después de 6 minutos, los rendimientos fueron 94%, 87% y 64% para temperaturas de 333, 318 y 305 K, respectivamente. Después de una hora, la formación del éster era algo superior para 333 K (99%) y ligeramente menor para 318 K y 305 K.

1.2.4. Reacciones secundarias en el proceso de obtención de biodiésel

Las principales reacciones secundarias que se pueden dar durante el proceso son las siguientes:

- Reacción de saponificación.
- Reacción de ésterificación de ácidos grasos libres.

La reacción de saponificación es la que se indica en la Figura 3, se da como consecuencia del ataque del grupo OH del catalizador, sobre el triglicérido en presencia de agua, generando glicerina y los ésteres de los ácidos correspondientes. Esta reacción se ve favorecida con la temperatura, y especialmente con la concentración de catalizador. También se ve favorecida por la presencia de agua, por lo que es deseable emplear reactivos y aceites lo más secos posibles.

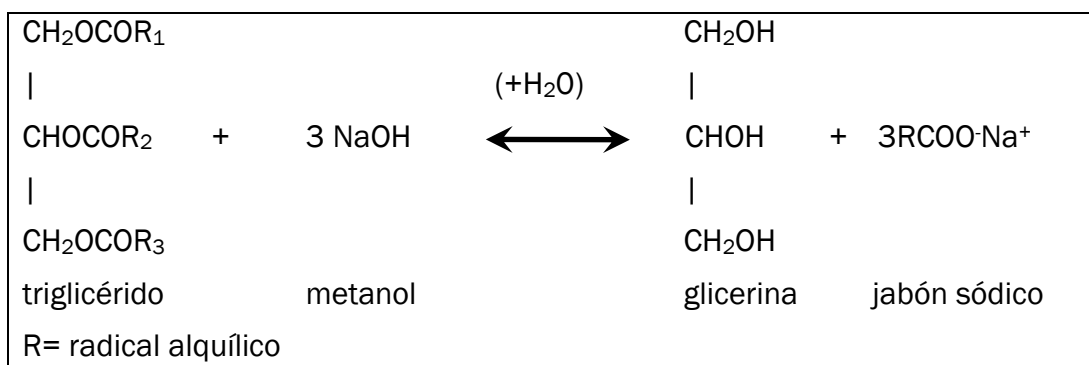


Figura 3. Reacción de saponificación de los triglicéridos.

Si se quiere utilizar aceites con valores altos de ácidos grasos libres para producir biodiésel, es necesario refinarlo con una esterificación.

La reacción de esterificación de los ácidos grasos libres (Figura 4), sigue un mecanismo similar al anterior, sólo que en este caso se trata de la formación de jabones partiendo de los ácidos grasos libres que se encuentran en disolución. Esta reacción se ve muy favorecida cuando se emplean aceites con un elevado índice de acidez.

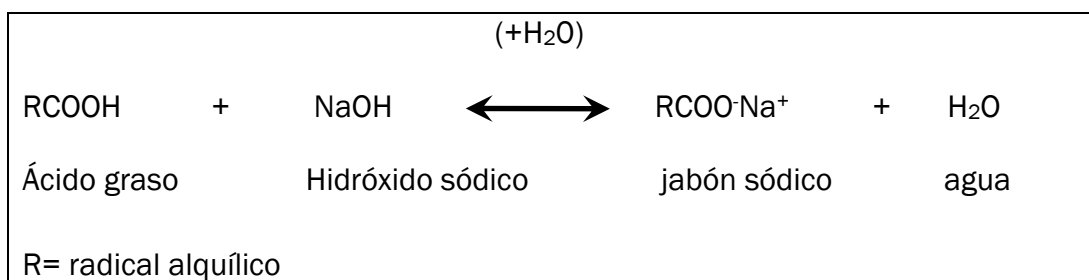


Figura 4. Reacción de esterificación de los ácidos grasos libres.



1.3. Procesos de producción de biodiésel

Aunque todos los procesos tienen en común los aspectos mencionados en los apartados anteriores, existen múltiples opciones de operación viables para la fabricación de biodiésel. Muchas de estas tecnologías pueden ser combinadas de diferentes maneras variando las condiciones del proceso y la alimentación del mismo. La elección de la tecnología será función de la capacidad deseada de producción, alimentación, calidad y recuperación del alcohol y del catalizador.

En general, plantas de menor capacidad y diferente calidad en la alimentación suelen utilizar procesos Batch o discontinuos. Los procesos continuos, sin embargo, son más idóneos para plantas de mayor capacidad que justifique el mayor número de personal y requieren una alimentación más uniforme.

1.3.1. Proceso discontinuo

El proceso discontinuo (batch) es el método más simple para producir biodiésel. En este proceso, se emplea un reactor de tanque agitado con relaciones molares alcohol:triglicérido que van desde 4:1 a 20:1, donde la relación molar más común es 6:1. El reactor puede estar sellado o equipado con condensador de reflujo. El rango de temperaturas de operación puede oscilar entre 25 y 85°C, aunque la temperatura más habitual suele ser de 65°C (13).

El catalizador más empleado es el hidróxido de sodio, seguido de hidróxido de potasio. La cantidad de catalizador suele variar entre el 0,3 y el 1,5%. Al inicio de la reacción es necesario tener una buena agitación para favorecer la mezcla entre el aceite, catalizador y el alcohol empleado pero al final de la reacción, lo más conveniente es la disminución de la agitación, de esta manera se logra aumentar el grado de reacción permitiendo que el glicerol se separe de la fase donde está ocurriendo la reacción. Se han publicado, en la bibliografía, resultados de rendimientos del proceso que van desde un 85 hasta un 94%.

Algunas plantas en operación utilizan reacciones en dos etapas, con la eliminación del glicerol entre ellas, para conseguir rendimientos finales superiores al 95%. El rendimiento de la reacción, como se ha visto anteriormente, se puede aumentar con ratios superiores de alcohol:aceite y temperaturas más altas. El tiempo de reacción suele ser entre 20 min. y 1 h.

En la Figura 5 se reproduce un diagrama de bloques de un proceso de transesterificación en discontinuo.

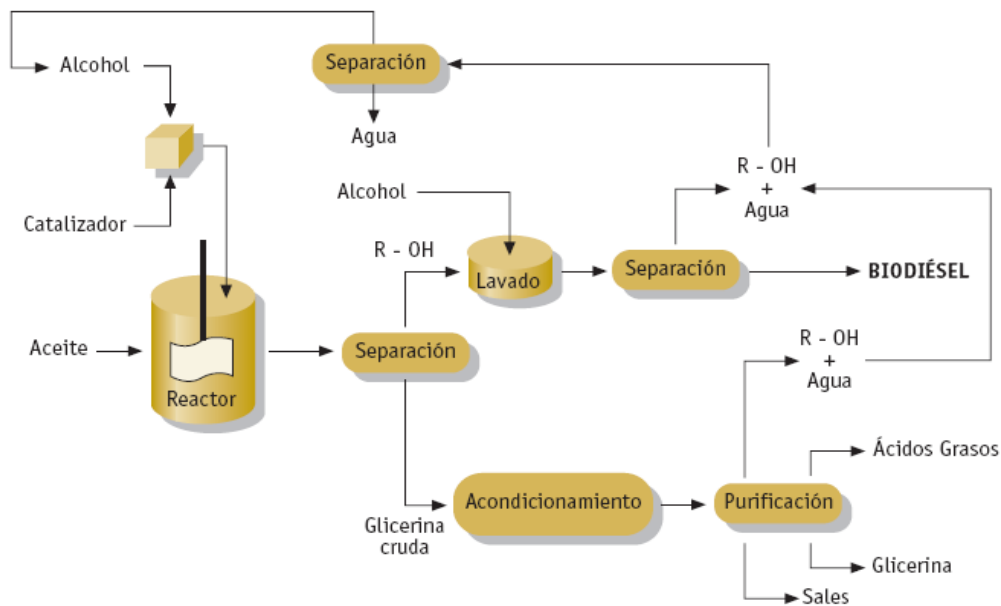


Figura 5. Proceso de transesterificación en discontinuo.

1.3.2. Proceso continuo

El reactor usado en este tipo de proceso es el reactor continuo de tanque agitado. Con este tipo de reactores, se logra aumentar el tiempo de reacción y por consiguiente la conversión de la reacción.

Un elemento importante a la hora de diseñar el reactor, es asegurarse que la mezcla se realiza convenientemente para que la composición se mantenga constante en el reactor, de esta manera, se consigue que la dispersión del glicerol en la fase éster aumente. Así, el tiempo necesario para la separación de fases se incrementa.

Otro tipo de reactor que puede ser utilizado para producir biodiésel de forma continua es el reactor tubular o de flujo pistón. En este reactor, la mezcla se mueve longitudinalmente y los reactivos se mezclan en la dirección axial aprovechando los flujos turbulentos. Este tipo de reactor, se comporta como si fueran pequeños reactores continuos de tanque agitado en serie. Puede operar a elevadas temperaturas y presiones y así aumentar el porcentaje de conversión. Los tiempos de residencia alcanzados con este tipo de reactor son menores.

En la figura 6 se presenta un diagrama de bloques de un proceso de transesterificación mediante reactores de flujo pistón. En este proceso, se introducen los triglicéridos con el alcohol y el catalizador y se somete a diferentes operaciones (se utilizan dos reactores) para dar lugar al éster y la glicerina.

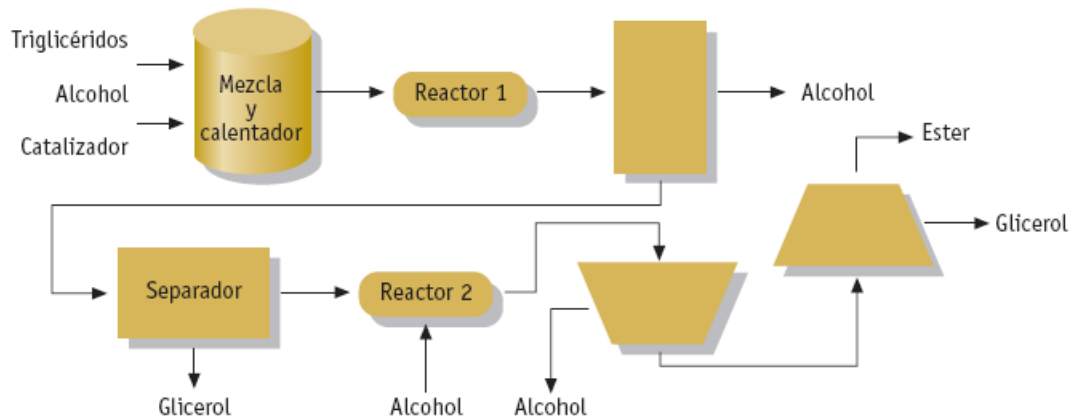


Figura 6. Proceso de transesterificación en continuo.

1.3.3. Proceso combinado esterificación-transesterificación

Dentro de la catálisis heterogénea los catalizadores básicos se desactivan fácilmente por la presencia de FFA (ácidos grasos libres) y de agua que favorece la formación de los mismos. Para tratar alimentaciones con cierto grado de acidez, se prefiere la esterificación de los ácidos grasos libres con superácidos que a su vez presenten una elevada velocidad de reacción de transesterificación (14).

De este modo, alimentaciones con hasta un 30% w en FFA se pueden esterificar con metanol, reduciendo la presencia de FFA por debajo del 1% w. Esta etapa previa de esterificación se puede llevar a cabo con metanol y catalizador ácido.

Así pues, este tipo de procesos refina los ácidos grasos aparte del sistema de alimentación o mediante un tratamiento diferenciado en la unidad de esterificación. El producto de reacción se separa mediante centrifugación.

Los aceites refinados son secados y enviados a la unidad de transesterificación para un proceso posterior. De esta manera, los ácidos grasos pueden ser transformados en ésteres metílicos mediante un proceso ácido de esterificación.

Los procesos de catálisis ácida pueden ser usados para la esterificación directa de los ácidos grasos libres. Una alternativa a esto sería utilizar un catalizador básico para formar deliberadamente jabón con los FFA. El jabón es recuperado, el aceite secado y posteriormente utilizado en un sistema convencional mediante catalizadores básicos.

El diagrama de proceso de esterificación/transesterificación se reproduce en la Figura 7.

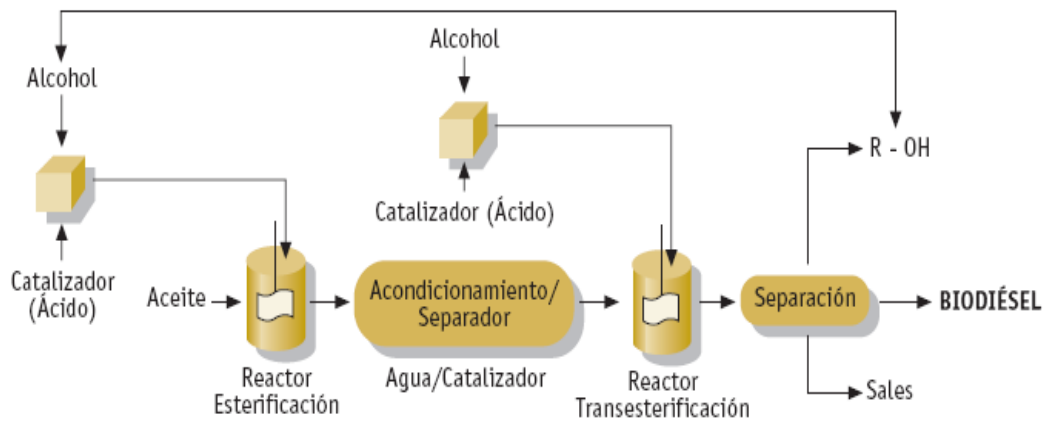


Figura 7. Proceso de biodiésel esterificación/transesterificación en continuo.

1.3.4. Proceso en condiciones supercríticas

La presencia de agua y ácidos grasos libres afecta la eficiencia de la transesterificación alcalina, al igual que el uso de catalizadores dificulta la purificación del biodiésel y el glicerol. Para evitar estos problemas, existe la posibilidad de la transesterificación usando metanol en condiciones supercríticas. De esta manera, bajo condiciones de temperatura y presión altas, se logra la conversión casi completa del aceite en biodiésel en muy poco tiempo (5-10 minutos), sin necesidad de catalizador. Cuando un fluido o gas es sometido a temperaturas y presiones que exceden su punto crítico, aparecen una serie de propiedades inusuales. Desaparece la diferencia entre la fase líquida y vapor, existiendo sólo una fase de fluido presente. Además, los disolventes que contienen grupos OH, como el agua o alcoholes primarios, toman las propiedades de superácidos.

Entre las ventajas de este proceso cabría citar: no requiere catalizador, la no sensibilidad ante la presencia de agua o ácidos grasos libres, los ácidos grasos libres son esterificados al mismo tiempo que el resto del aceite. El proceso supercrítico implica el uso de determinadas condiciones de temperatura y presión que afectan las condiciones termofísicas del metanol, tales como su constante dieléctrica, viscosidad, peso específico y polaridad, todo lo cual facilita la reacción de transesterificación.

Un ejemplo de sistema sin catalizadores es el que utiliza un elevada relación de alcohol:aceite (42:1). Bajo condiciones supercríticas (623 a 673 K y presiones superiores a 8 MPa) la reacción se completa en 4 minutos (15). Los costes de instalación y los costes de operación son más altos y la energía consumida mayor, por lo que aunque los resultados mediante este proceso son muy interesantes, el escalado de estas instalaciones a nivel industrial puede ser difícil.

En la Figura 8 se representa el diagrama de bloques de un proceso en el que se utiliza un reactor supercrítico, sin necesidad de añadir catalizadores.

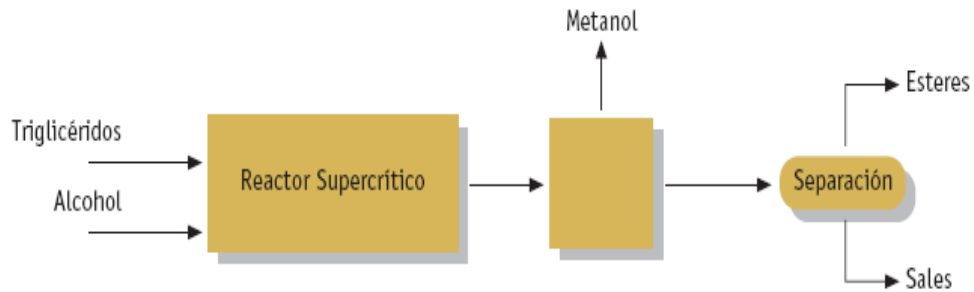


Figura 8. Producción de biodiésel mediante proceso supercrítico.

1.4. Producción de biodiésel mediante cavitación

1.4.1. Cavitación

La cavitación es un fenómeno dinámico de formación, crecimiento y colapso de burbujas en un líquido, como resultado de una alta concentración de energía dentro de un fluido. La generación y desarrollo de la cavitación son funciones de las propiedades del líquido, la presencia de contaminantes en el mismo, la presión y temperatura ambiente, entre otras (16).

El proceso de cavitación es similar al proceso de vaporización de un líquido. La diferencia radica en que mientras en el proceso de ebullición, la presión de vapor local del líquido se iguala o supera la presión ambiente, en la cavitación, la evaporación sucede cuando la presión ambiente se reduce a valores inferiores a la presión de vapor del líquido.

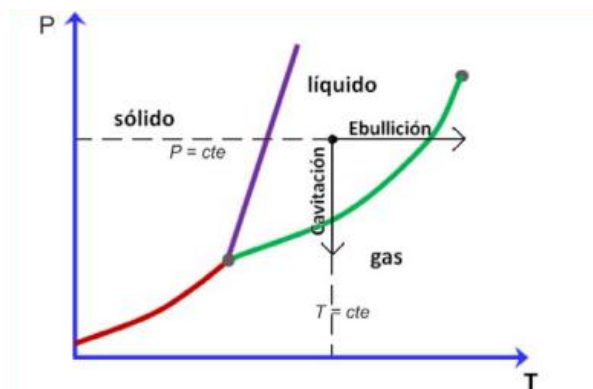


Figura 9. Vaporización de un líquido en diagrama P-T.

Ambas transformaciones requieren el calor latente para el cambio de fase. Para el caso de la ebullición, el calor es dado por los alrededores. Para el caso

de la cavitación, la transformación es globalmente adiabática, para que se produzca vapor, el líquido se debe suministrar el calor de vaporización, por lo tanto, se debe enfriar (17). Esto puede apreciarse en la Figura 10:

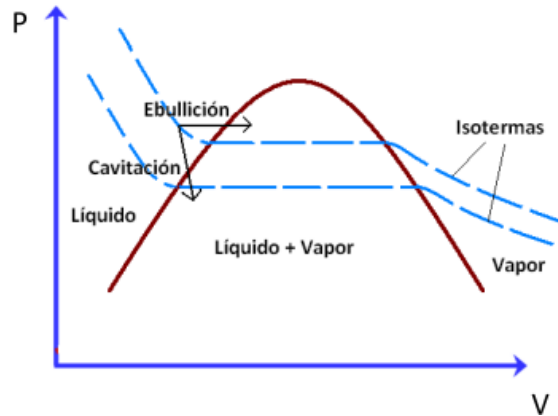


Figura 10. Vaporización de un líquido en diagrama P-V.

1.4.2. Cavitación hidrodinámica

La cavitación hidrodinámica describe el proceso de la generación e implosión de burbujas que se producen en un líquido que fluye como resultado de una disminución y posterior aumento de la presión (Figura 11). La cavitación sólo se producirá si la presión disminuye hasta cierto punto por debajo de la presión de vapor saturado del líquido. En sistemas de tuberías, la cavitación se produce normalmente, ya sea como resultado de un aumento en la energía cinética (a través de una constricción de la zona) o un aumento en la elevación de la tubería.

Las burbujas cavitantes liberan energía en forma localizada a través de la emisión de ondas de choque.

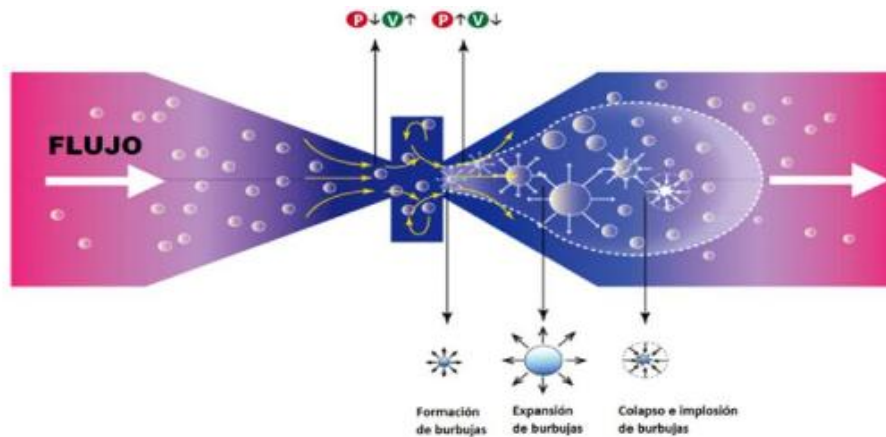


Figura 11. Fenómeno de la cavitación hidrodinámica.

En la Figura 12, se muestra la cavitación alrededor de un perfil hidrodinámico, en donde se muestran las gráficas de los cambios de presión y velocidad del fluido a lo largo del perfil.

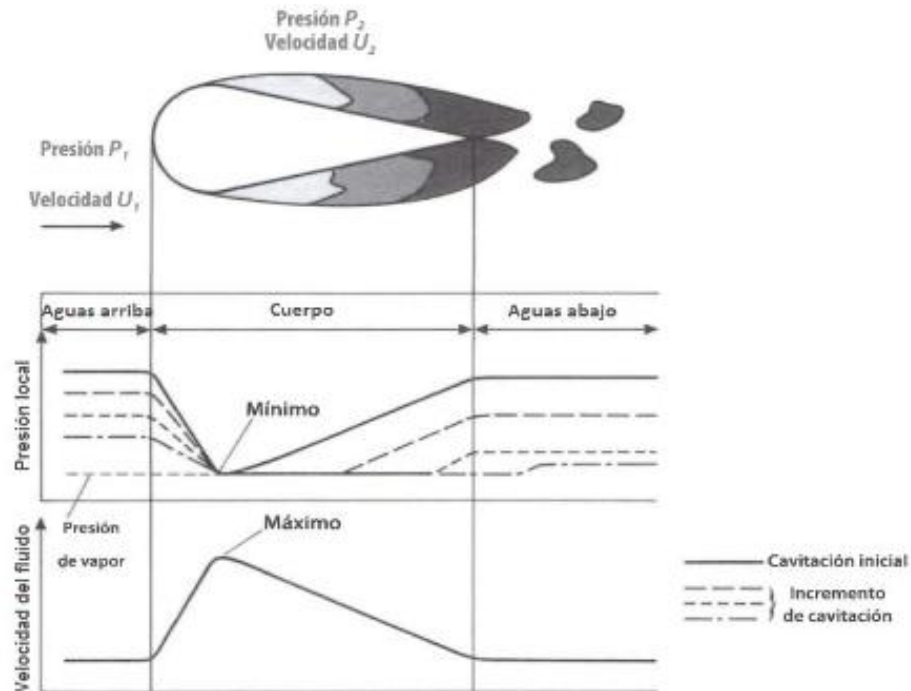


Figura 12. Cavitación alrededor de un cuerpo dentro de un fluido.

El líquido fluye a través del orificio y se acelera al pasar por la restricción, llega a un punto de máxima velocidad y mínima presión en la garganta que suele ser a una distancia de 3 veces el diámetro del orificio. Si la presión aguas arriba es suficientemente alta, la presión de la garganta no cae por debajo de la presión de vapor del líquido, pero como la presión aguas arriba se reduce, se produce la cavitación y se extiende hacia atrás (18).

La cavitación hidrodinámica puede ser generada por el paso del líquido a través de una constricción, como una placa de orificio, una válvula o un sistema rotor-estator. En la Figura 13 puede observarse el esquema general de la cavitación producida en la placa orificio (19).

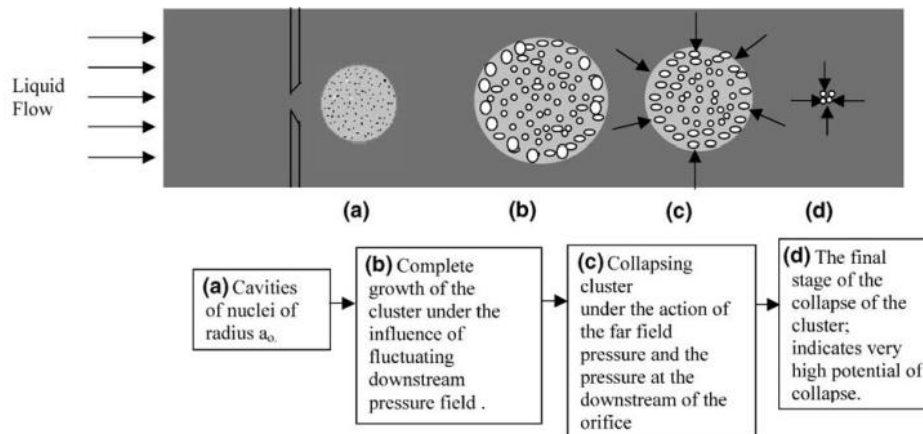


Figura 13. Cavitación generada a través de una placa orificio.

Generalmente se utiliza un número adimensional conocido como número de cavitación (C_v) para relacionar las condiciones de flujo, con la intensidad de la cavitación. El número de cavitación puede ser representado matemáticamente como:

$$C_v = \frac{P_2 - P_v}{0,5 \cdot \rho \cdot v_0^2} \quad [1]$$

donde P_2 es la presión recuperada aguas abajo de la constricción, P_v es la presión de vapor del líquido, V_0 es la velocidad media del líquido en el orificio y ρ es la densidad del líquido (20).

Este número depende de la geometría del dispositivo. En el caso de tener placas de orificios, a mayor número de orificios para una presión dada, menor es la velocidad del líquido en los orificios y por tanto, esto hace que el número de cavitación aumente.

En condiciones ideales, la cavitación se produce para $C_v < 1$. Esto se confirma también por las simulaciones realizadas en los distintos trabajos experimentales, donde también se ha observado que las cavidades generadas oscilan continuamente, pero no hay colapso, para valores de $C_v > 2$ (21). Esto último sucede cuando la cavidad se genera a través de ciclos continuos de expansión y contracción sin colapsarse. La magnitud de los pulsos de presión, para este caso ($C_v > 2$) es también bastante pequeña. En estas condiciones, las presiones generadas no provocan el colapso de las cavidades, por lo que no tendrán ningún efecto químico deseado. Así pues, esta condición debe evitarse en la medida de lo posible, pudiendo ser controlada por las variables de operación (temperatura, caudal, presión, etc.). Pero también debe tenerse en cuenta en esta etapa que el fenómeno de



cavitación también puede ocurrir en valores de $C_v > 1$. Esto se debe a la presencia de gases disueltos o partículas en suspensión en el líquido, que actúan como puntos débiles en el suministro de líquido para los núcleos de cavitación.

1.4.3. Reactores de cavitación hidrodinámica

La aplicación de reactores de cavitación en la producción de biodiésel, está enfocada a conseguir una mayor eficacia en los procesos de mezclado. Estas técnicas consiguen que la mezcla entre el aceite y la disolución alcohólica del catalizador se produzca instantáneamente tanto en procesos de esterificación como de transesterificación. El fundamento consiste en generar microemulsiones que aumenten el área de contacto y, por lo tanto, las cinéticas de reacción. Como la eficacia de la reacción es mayor, se podrá minimizar la cantidad de catalizador, así como la reducción de corrientes residuales y subproductos.

Existen varios tipos de reactores de cavitación hidrodinámica y a continuación se definen los principales (22):

- Homogeneizador de alta presión: se trata básicamente de una bomba de desplazamiento positivo de alta presión con un dispositivo de estrangulamiento. La configuración del reactor consiste en un tanque de alimentación y válvulas de estrangulamiento múltiple designadas como múltiples etapas de estrangulamiento.

Las condiciones de cavitación se generan justo después de la segunda etapa o válvula de estrangulamiento.

Con un aumento de la presión de estrangulamiento, hay un aumento de la temperatura del líquido. Para mantener ésta a temperatura ambiente, se puede utilizar una bobina sumergida en el tanque de alimentación para la circulación del agua de refrigeración.

Este tipo de reactor es especialmente adecuado para procesos de emulsión en la industria de alimentos, productos químicos, farmacéuticos y bioquímicos y están disponibles a escala industrial, aunque las configuraciones pueden no ser las idóneas para que estos equipos operen en condiciones óptimas de cavitación.

- Homogeneizador de alta velocidad: consiste básicamente en un rotor y un estátor de acero inoxidable. El rotor es impulsado por un motor de voltaje variable (el límite de este homogeneizador es de 30 V o 3,5 A, siendo la velocidad máxima permitida de 16.000 rpm). La distancia entre el rotor y el estator se puede variar utilizando diferentes configuraciones geométricas, esta distancia y los parámetros de operación deciden la zona de cavitación.

La cavitación se produce cuando el líquido pasa a través del conjunto rotor-estator. Cuando coinciden los canales del estator con los del rotor, se crea



una zona de alta presión y cuando se cierran, se genera una onda de baja presión. Este efecto favorece la formación de una microemulsión.

- Reactor con placas de orificio: se basa en la generación de flujos inestables y modos hidrodinámicos de impacto en el fluido que se hace pasar por él. Estos modos se caracterizan por una intensa turbulencia, formación de vórtices y desarrollo de cavitación. El flujo turbulento inducirá la formación de vórtices y las pulsaciones de velocidad, presión y temperatura darán lugar a la cavitación.

Mediante las placas de orificio, la cavitación se genera justo después de pasar por dichos orificios y, por tanto, la intensidad de la cavitación depende de la geometría de la placa. Cuando el líquido pasa a través del orificio, la velocidad del fluido aumenta al reducirse el área de contacto, lo que resulta en una disminución de la presión. Si la velocidad es tal que su aumento es suficiente para permitir que la presión local pueda bajar por debajo de la presión de vapor del líquido, se forman las cavidades. Dichas cavidades se forman en una serie de posiciones en el reactor, que también depende del número de orificios de la placa. Después del orificio, al aumentar el área, disminuye la velocidad del fluido produciendo así una recuperación de la presión, de esta manera, se controlan las diferentes etapas de cavitación, formación, crecimiento y colapso.

1.5. Situación actual de los biocarburantes

De acuerdo con los datos de la Agencia Internacional de la Energía (AIE), los biocarburantes cubrieron en 2010 el 2,08% de la oferta mundial de petróleo (entendida ya como suma de petróleo y biocarburantes), porcentaje que ascendió en el conjunto de países no pertenecientes a la OPEP al 3,44%.

Bioetanol y biodiésel constituyen los principales mercados de biocarburantes tanto a escala global como nacional.

A nivel mundial la principal región productora de bioetanol es actualmente Norte América, seguida por Sudamérica y Centroamérica. En cuanto al biodiésel, el principal productor a nivel mundial es la Unión Europea.

En la tabla 2 puede verse la producción de biodiésel (en kilotoneladas) en el año 2010. La mayor parte de la producción en ese año, la constituye la Unión Europea con 8.898 kt.

Tabla 2. Producción de biodiésel en el mundo y en la UE en 2010.

Mundo	Producción de biodiésel (kt)
Unión Europea	8.898
Estados Unidos	1.083
Brasil	2.067
Argentina	1.850
Indonesia	650
Malasia	110
Otros	1.908
Total	16.566

UNIÓN EUROPEA

El consumo de biocarburantes en la Unión Europea en el año 2012 fue de 14,4 Mtep (tonelada equivalente de petróleo), lo que supone una tasa media de incorporación en el combustible del transporte del 4,7% (sobre base energética).

Respecto al consumo de los diferentes biocombustibles, el biodiésel supone el 80% del consumo total de biocarburantes, el bioetanol es el 20%. El crecimiento de este consumo es diferente entre los distintos países de la Unión Europea. En algunos países como Francia, Alemania, España, Suecia, Finlandia, Holanda, Austria, Bélgica, Grecia, etc. ha aumentado mientras que en otros se redujo (Reino Unido, Polonia, Italia, Portugal, Hungría, Irlanda, etc.). Esta disminución se puede deber a la crisis económica y las incertidumbres de la legislación europea sobre la producción y uso de los biocombustibles.

Alemania sigue siendo el mayor consumidor de biodiésel con un 26,41% del total de la UE. Francia se ha convertido en uno de los mayores productores con el 20%. En España se ha mantenido el crecimiento en el consumo de biocombustibles en el año 2012, con un 11,24% de la producción total europea de biodiésel. Estos datos suponen un crecimiento del 13,3% frente al año 2011, aunque hay que señalar que es debido exclusivamente al aumento en el consumo de biodiésel, principalmente importado de terceros países.

La situación actual del mercado de los biocombustibles en la UE se ve afectada por las enmiendas propuestas a las Directivas sobre “Energías Renovables” y sobre la calidad de los combustibles que actualmente se encuentran en negociación en el Parlamento Europeo. Las principales cuestiones a tratar son la introducción del efecto de las emisiones



involuntarias de carbono, debidas a los cambios de uso de suelo para la producción de biocarburantes y los cambios en la modulación del objetivo del 10% de biocarburantes para el año 2020, limitando la proporción de combustibles de “1ª generación”, marcando unos mínimos de incorporación de “combustibles avanzados” y obligando a un porcentaje de uso de electricidad renovable en el transporte. De los acuerdos que se alcancen en el Parlamento europeo dependerá el futuro de los biocarburantes. (23)

ESPAÑA

El consumo de biodiésel en España ascendió en 2015 a un total de 670.740 t, lo que representa un incremento del 12% respecto a 2014 pero mucho menos que el alcanzado en 2011 con 10⁶t. La participación del biodiésel en el mercado español de biocarburantes se situó en 2015 en el 55%.

Los productores españoles consiguieron en 2015 incrementar su cuota de mercado nacional hasta el 93% (72% en 2014), el valor más elevado desde 2006, gracias a los efectos de las diversas medidas regulatorias vigentes durante todo el año.

La producción de las plantas españolas de biodiésel en 2015 se situó en 970.594 t, lo que supuso un incremento del 9% respecto al año anterior y la mayor producción histórica del sector. El 69% de esta producción se destinó al mercado doméstico, mientras que el resto fue exportado.

Aunque el aumento de la producción del sector permitió elevar el ratio de utilización de la capacidad instalada (3,8 Mt) hasta el 26%, el más elevado desde el inicio de la obligación de biocarburantes en 2009, esta cifra sigue siendo insuficiente para asegurar la sostenibilidad económica de la totalidad del sector en España (24).

Ello explica que a lo largo de 2015 prosiguiera el deterioro industrial del sector, con el cierre definitivo de tres de las 35 plantas de producción de biodiésel que habían empezado el año, que se suman a las 19 instalaciones que habían cerrado sus puertas en los dos años anteriores.



1.6. Perspectivas futuras del uso del biodiésel

A nivel mundial se espera que la producción tanto de etanol como de biodiésel alcance valores de casi 134,5 y 39 Mt hacia 2024. Las materias primas a base de cultivos alimenticios continuarán dominando la producción de estos biocombustibles, los cereales y la caña de azúcar consumiendo un 10,5% de éstos para producir etanol y el aceite vegetal con un 13% para la producción de biodiésel.

La mayor parte de la producción de etanol tendrá lugar en Brasil, sobre todo para satisfacer la demanda interna, mientras que Indonesia posiblemente supere a Estados Unidos y a Brasil en la producción de biodiésel convirtiéndose así en el segundo mayor productor de biodiésel, detrás de la Unión Europea.

En la Unión Europea, la RED 2009 ([Renewable Energy Directive](#)) establece que los combustibles renovables (incluso los no líquidos) deben aumentar a 10% del consumo total de combustible para el transporte con vistas a 2020.

La producción prevista de biodiésel para 2020 será de 13,6 ML, siguiendo los objetivos de la RED. Para 2024, se espera una disminución en la producción debido a una menor demanda de biodiésel y de diésel (25).



Universidad de Valladolid



**ESCUELA DE INGENIERÍAS
INDUSTRIALES**



2. OBJETIVOS

La planta piloto de reacción por cavitación utilizada para este trabajo, ha sido diseñada por la Fundación CARTIF para llevar a cabo su proyecto LIFE+VALPORC. El objetivo general de éste, es demostrar una alternativa sostenible a la gestión de cadáveres de porcino, abordando la problemática medioambiental derivada de su gestión actual y valorizando estos residuos mediante su transformación en biocombustibles (biogás y biodiésel) y fertilizantes orgánicos.

El objetivo principal de este trabajo fin de grado es la obtención de biodiésel a partir de aceite de girasol usando esa misma planta piloto con el fin de observar las mejoras que produce el uso de reactores de cavitación hidrodinámica en la producción de biodiésel.

Para obtener este objetivo general, se requiere del uso de objetivos más específicos:

- Se realizará la puesta en marcha de la planta de reacción.
- Se llevará a cabo el estudio del funcionamiento del reactor de cavitación, así como el diseño de las placas orificio que deberán instalarse en el mismo.
- Se estudiarán los efectos que provocan los diferentes parámetros de operación en la eficacia del proceso, así como la mejor combinación y control de los factores que influyen en la reacción.
- Se llevará a cabo un diseño de diferentes experimentos comparables entre sí, donde se podrá comprobar la influencia de los factores de reacción, así como apreciar las diferencias entre el uso de un reactor de cavitación y un reactor de tanque agitado.



Universidad de Valladolid



**ESCUELA DE INGENIERÍAS
INDUSTRIALES**

3. MATERIALES Y MÉTODOS

En este apartado, se detalla la instalación utilizada y los materiales empleados en la transesterificación de aceite de girasol para producir biodiésel.

3.1. Instalación.

La instalación es una planta piloto de reacción que consta de 3 líneas para la dosificación continua de aceite, metanol y catalizador según proporciones establecidas en el sistema de control. La mezcla de los distintos componentes se realiza en un depósito cónico de acero inoxidable de 50 L de capacidad con agitador de palas. El equipo cuenta con un reactor de cavitación mediante rotor de alta velocidad y cámara de reacción de 1L de volumen y de 2 reactores de cavitación estáticos de 1 L y 10 L de volumen útil y un diseño capaz de aguantar altas presiones. Un sistema de decantación final de 50 L de volumen útil, con fondo cónico para la separación del producto, concluye el conjunto de equipos principales de la planta.

En la figura 14, puede apreciarse un esquema general de la planta y en la Imagen 1 una foto real de la misma.

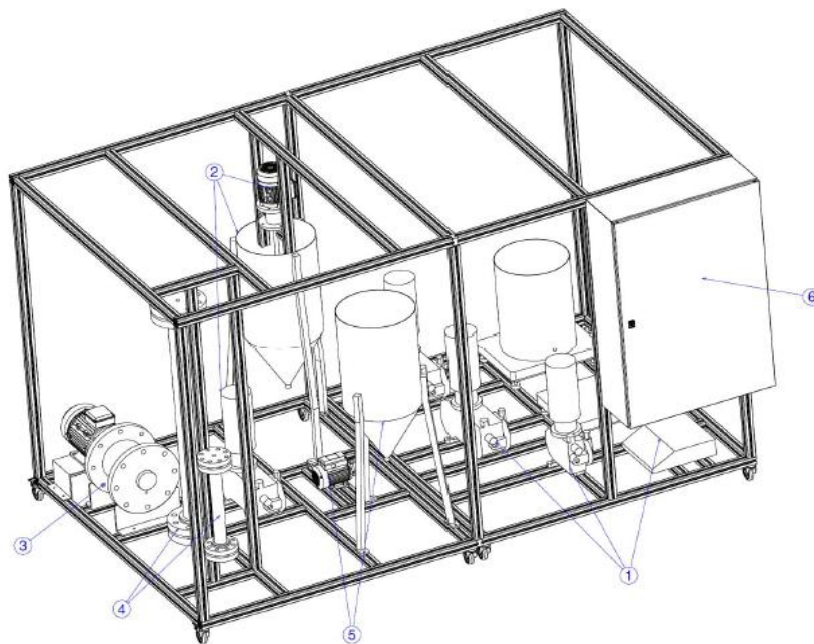


Figura 14. Esquema general de la planta piloto de reacción.



Imagen 1. Foto real de la planta piloto de reacción.

La instalación, según el esquema general, consta de los siguientes elementos principales:

- 1- Sistemas de dosificación de reactivos.
- 2- Sistemas de dosificación de la mezcla reactiva a alta presión.
- 3- Reactor de cavitación dinámico.
- 4- Reactores de cavitación estáticos.
- 5- Sistema de decantación de productos.
- 6- Cuadro de control.

Las condiciones de operación de la instalación son:

- Presión y temperatura máximas para el reactor dinámico: 20 bar, 200°C.
- Presión y temperatura máximas para los reactores estáticos: 50 bar, 80°C.
- Caudal máximo: 110 L/h.

A continuación, se realizará una descripción más detallada de los componentes de la planta de reacción.

1. Sistemas de dosificación de reactivos.

El equipo dispone de tres líneas para la dosificación de los reactivos necesarios (aceite, metanol y catalizador), de flujos nominales 100, 60 y 1 L/h respectivamente. Este sistema de dosificación se muestra en la Imagen 2.

El sistema lo componen bombas de desplazamiento positivo con capacidad de bombeo de alta presión, para operar en descarga atmosférica sobre el tanque mezclador del sistema de dosificación siguiente o directamente a través del mezclador estático hacia los reactores de cavitación.

Para mayor precisión de la dosificación, el sistema cuenta con 3 balanzas con un rango de pesada proporcional al volumen de reactivo almacenado.

Para el aceite, se dispone de un depósito de 50 L, termostatzado para mantener el producto a 60°C.

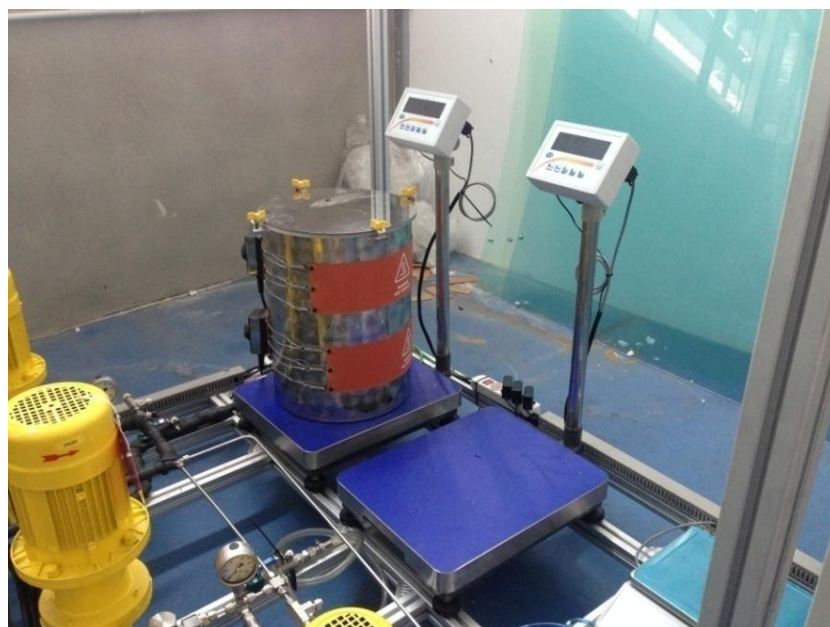


Imagen 2. Sistema de dosificación de los reactivos.

2. Sistemas de dosificación de la mezcla reactiva a alta presión.

Como puede verse en la Imagen 3 el sistema se compone de un depósito de acero inoxidable de 50 L con agitador de palas de 100 mm para la mezcla de los 3 componentes (aceite, metanol y catalizador). El depósito se emplea para la preparación de los reactivos a tratar y permite el mezclado dinámico de dicha mezcla.



Imagen 3. Depósito de mezcla de los reactivos del proceso.

El depósito cuenta con abrazadera para termostatación hasta 60°C con el fin de licuar la grasa o aceite de origen y permitir su bombeo a través de los sucesivos reactores.

Toda la presión del sistema es regulada por un sistema de control de presión basado en válvula de contrapresión por regulación de paso. Este sistema de control está conectado y monitorizado por el sistema de control central y permite la regulación continua de la presión de reacción en el rango de trabajo del reactor.

3. Reactor de cavitación dinámico.

El equipo cuenta con un reactor de cavitación mediante rotor de alta velocidad y cámara de reacción de 1L de volumen aproximadamente (Imagen 4). Este reactor dispone de un control de temperatura asociado al variador de frecuencia que controla el régimen del motor, para regulación continua de la temperatura de reacción.

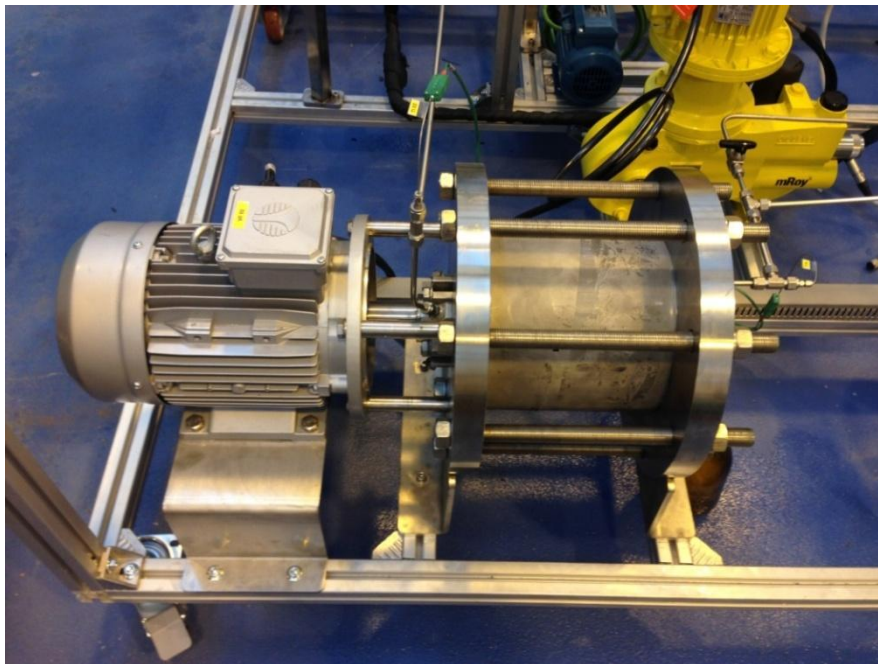


Imagen 4. Reactor de cavitación dinámico.

El reactor de cavitación dinámico está diseñado para operar hasta una presión de 20 bares y una temperatura máxima de 200°C. Las condiciones de operación máximas son independientes del régimen de cavitación factible, que depende de la composición de los reactivos, la estequiometría de la reacción y la presión y temperatura de trabajo del reactor.

También, dispone de instrumentación específica de temperatura en la entrada y en la salida, presión e indicación de revoluciones de giro, conectadas y adquiridas por el sistema de control central.

4. Reactores de cavitación estáticos.

La planta cuenta con dos reactores de cavitación estáticos de acero inoxidable, de 1 y 10 L de volumen útil, diseñados para aguantar presiones de hasta 50 bares y temperaturas de hasta 80°C, con una fabricación interior específica para colocar placas orificios que serán detalladas posteriormente.

Estos reactores también incluyen camisa de calentamiento con lazo de control de temperatura en el sistema de control central, con rango de operación hasta 80°C y termopar en contacto con las paredes de los reactores.

En el apartado 3.4 se hará una descripción más detallada del reactor estático de 1 L de volumen ya que éste fue el utilizado para llevar a cabo el trabajo.



Imagen 5. Reactor de cavitación estático (1L)..



Imagen 6. Reactor de cavitación estático (10L)

5. Sistema de decantación de productos.

Se trata de un depósito troncocónico de 50 L de capacidad, construido en acero inoxidable. Cuenta con mirillas de vidrio, como se observa en la Imagen 7, para la mejor visualización de la separación de la mezcla y un conjunto de válvulas necesarias para el vaciado de la fase pesada y la ligera de forma separada.

Mediante una bomba centrífuga, es posible la recirculación al tanque de origen para un posterior tratamiento del biodiésel.

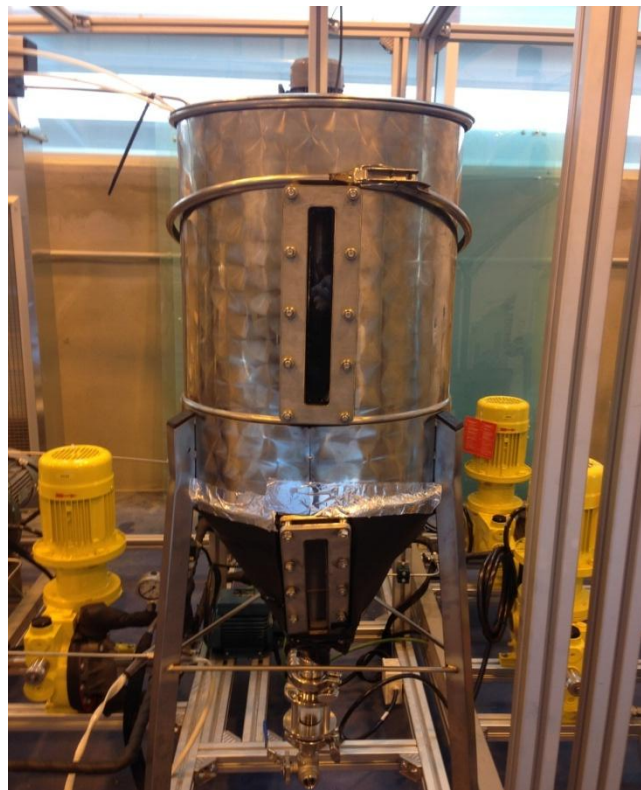


Imagen 7. Depósito decantador del producto de reacción.

6. Cuadro de control.

El armario de control del sistema se encuentra solidario a la unidad de prueba.

Este armario cuenta con un software que incluye todas las ventajas para controlar el equipo de reacción (bombas de dosificación, agitación, PID, calentamientos, control de presión, adquisición de datos y configuración de alarmas).

En la Imagen 8 puede verse la pantalla colocada en el armario de control donde se muestra el esquema del proceso de la planta, desde esa pantalla es posible controlar el proceso introduciendo los Set Point deseados para cada una de las pruebas.



Imagen 8. Cuadro de control de la planta.

3.2. Materiales utilizados.

Las pruebas han sido realizadas empleando aceite de girasol, metanol e hidróxido sódico. Las características principales de estos reactivos son las indicadas en la Tabla 3:

Tabla 3. Características de los distintos reactivos.

Reactivo	Fórmula	Pureza	Densidad(kg/m ³)
Aceite de girasol	-	Refinado	910
Metanol	CH ₃ OH	Técnico, 99%	792
Hidróxido sódico	NaOH	Análisis, de escamas	-
Ácido clorhídrico	HCl	Extrapuro, 36%	1.190

Para poder conocer las propiedades de la mezcla, es necesario determinar por separado las propiedades de cada uno de los compuestos. La principal dificultad en este caso consiste en definir correctamente las propiedades del aceite de girasol, ya que no se trata de un compuesto único, como el caso del metanol o la glicerina, cuyas características se encuentran perfectamente definidas en la base de datos de HYSYS.

Como se observa en la Tabla 4, el aceite de girasol está constituido mayoritariamente por triglicéridos formados por ácido oleico y linoleico.

Tabla 4. Composición en ácidos grasos del aceite de girasol.

Mirístico	C 14:0	≤0.1
Palmítico	C 16:0	2.6-7.6
Palmitoleico	C 16:1	≤0.3
Esteárico	C 18:0	2.1-6.5
Oleico	C 18:1	14.0-90.7
Linoleico	C 18:2	2.1-74.0
Linolénico	C 18:3	≤0.3
Araquídico	C 20:0	≤0.5
Gadoleico	C 20:1	≤0.5
Behénico	C 22:0	≤1.6
Lignocérico	C 24:0	≤0.5

La composición típica de ácidos grasos del aceite empleado es la mostrada en la Tabla 5.

Tabla 5. Composición del aceite de girasol empleado.

Ácidos grasos	%
Poliinsaturados (Mayoritariamente ácido linoleico)	61,4
Monoinsaturados (Mayoritariamente ácido oleico)	22,5

Según los datos anteriores, se puede considerar que el aceite está constituido principalmente por trilinoleina (triglicérido derivado del ácido linoleico) y trioleina (triglicérido derivado del ácido oleico). Normalizando la composición en base a lo indicado en la Tabla 5, se obtiene una composición de 73,18% de trilinoleina y 26,82% de trioleina.

3.3. Propiedades termodinámicas

Las propiedades críticas de los triglicéridos más importantes se indican en la Tabla 6:

Tabla 6. Propiedades termodinámicas de los triglicéridos más importantes (26).

Triglicérido	MM (kg/kmol)	Densidad (kg/m ³)	Tb (°C)	Tc (°C)	Pc (kPa)	Vc (m ³ /kmol)	w (factor acéntrico)
Trioleina	885,45	943,01	549,35	670,05	322,43	3,25	0,565
Trilinoleina	879,55	942,97	547,75	669,65	321,99	3,21	4,599
Tripalmitina	807,29	941,95	531,45	650,15	366,87	2,94	3,394
Triestearina	891,48	943,07	552,35	671,95	328,36	3,29	5

Estas propiedades son fundamentales para definir en HYSYS aquellos compuestos que no están en la base de datos y de los cuales no se tiene tanta información.

Como se parte de un aceite constituido por una mezcla de trioleina y trilinoleina, el biodiésel obtenido será una mezcla de los correspondientes ésteres derivados de la reacción del ácido oleico y linoleico, es decir, mezcla de metil-oleato y metil-linoleato en las mismas proporciones que los correspondientes triglicéridos (73,18% de metil-linoleato y 26,82% de metil-oleato). Estos compuestos se encuentran definidos en la base de HYSYS a excepción de la viscosidad de la trilinoleina y el metil-linoleato.

Para determinar la viscosidad de estos compuestos se ha recurrido a correlaciones propuestas en la bibliografía.

La estimación de la viscosidad en el caso de la trilinoleina y el metil-linoleato, se ha ajustado a la ecuación de Andrade modificada (27):

$$\ln v = A + \frac{B}{T} + \frac{C}{T^2} \quad [2]$$

donde v es la viscosidad cinemática (cSt), T es la temperatura (K) y A, B y C son las constantes para los respectivos triglicéridos.

Las constantes de esta ecuación para el caso de la trilinoleina y del metil-linoleato son las indicadas en las tablas 7 y 8 respectivamente.

Tabla 7. Constantes A, B y C para la ecuación de Andrade de la trilinoleína (27)

Triglicérido	A	B	C	Rango T (°C)
Trilinoleína	-9,44	4740,04	-242201,06	30-100

Tabla 8. Constantes A, B y C para la estimación de la viscosidad del metil-linoleato (28).

Metil-éster	A	B	C	Rango T (°C)
Metil-linoleato	-0,5705778	-680,80715	396575,647	38,7-110

La determinación de la viscosidad dinámica (μ) se obtiene al multiplicar la viscosidad cinemática por el correspondiente valor de la densidad a la temperatura considerada.

$$\mu = \nu \cdot \rho \quad [3]$$

En el caso del aceite de girasol, se ha empleado un ajuste experimental en función de la temperatura, como los casos anteriores. En concreto se ha empleado la ecuación de Andrade sin modificaciones.

$$\ln \mu = A + \frac{B}{T} \quad [4]$$

donde μ es la viscosidad dinámica (Pa/s), T es la temperatura (K) y A, B son las constantes del aceite de girasol para la ecuación de Andrade.

Esta ecuación permite calcular de forma bastante precisa la variación de la viscosidad con la temperatura para el caso del aceite. Los valores de las constantes A y B son los indicados en la Tabla 9.

Tabla 9. Constantes para el aceite para el ajuste de la ecuación [4] (29).

	A	B
Aceite de girasol	-14,209	3332,4

Mediante los cálculos correspondientes de estos compuestos y los datos aportados por HYSYS podemos obtener la evolución de las propiedades termodinámicas de los reactivos y los productos a lo largo de la reacción:

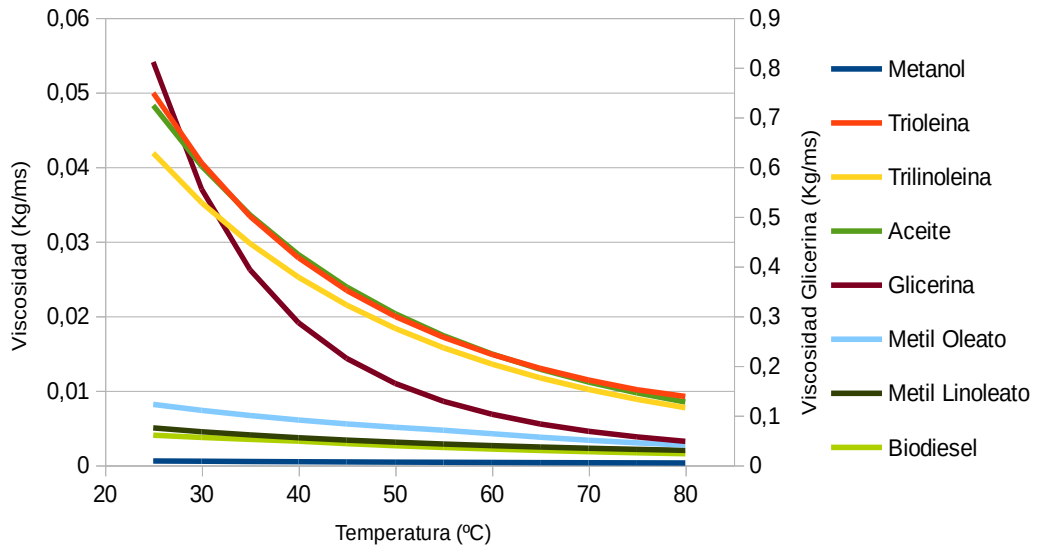


Figura 15. Viscosidad de los reactivos y productos en función de la temperatura.

En la Figura 15, se observa, que a medida que aumenta la temperatura, la viscosidad de todos los compuestos disminuye. El compuesto de viscosidad más elevada es la glicerina, presentando valores aproximadamente diez veces superiores respecto a la viscosidad del aceite de girasol y sus constituyentes. El compuesto con menos viscosidad es el metanol. Se puede observar también, la fuerte disminución de la viscosidad del biodiésel respecto al aceite de girasol, siendo ésta una de las razones del empleo de biodiésel frente al aceite vegetal como biocombustible.

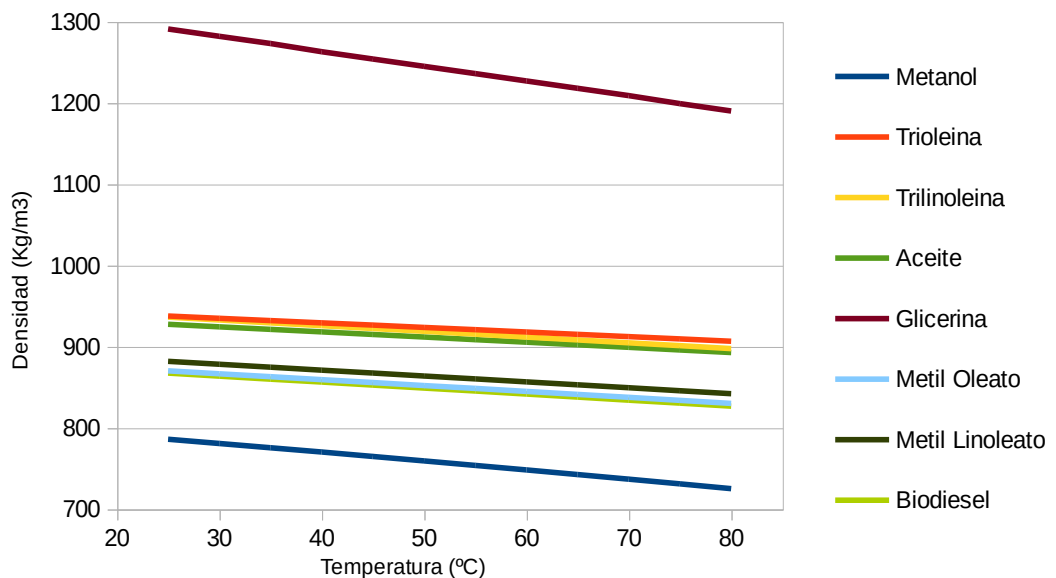


Figura 16. Densidad de los reactivos y productos en función de la temperatura.

En la Figura 16, se muestra la variación de la densidad de los diferentes compuestos en función de la temperatura. En todos los casos, se observa una ligera disminución de la densidad a medida que aumenta la temperatura.

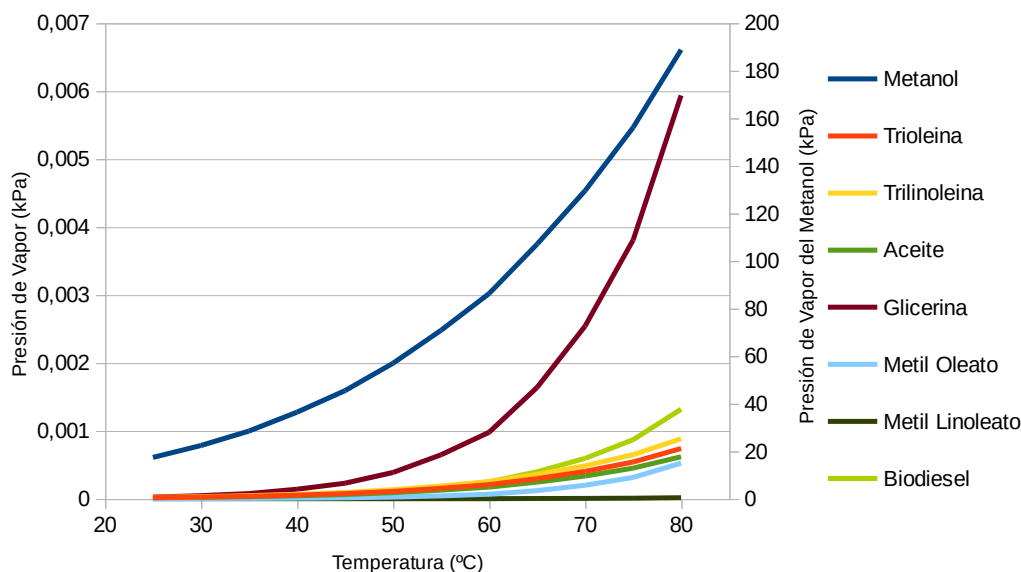


Figura 17. Presión de vapor de los reactivos y productos en función de la temperatura.

Respecto a la variación de la presión de vapor con la temperatura, se puede observar en la Figura 17, que a medida que aumenta la temperatura, la presión de vapor se incrementa de manera exponencial. En este caso, y dado que el metanol es el compuesto que presenta una menor temperatura de ebullición, la presión de vapor correspondiente es la más alta de todos los compuestos del orden de 20 - 190 kPa. El resto de los compuestos presentan presiones de vapor mucho más bajas, del orden de 10^{-6} - 10^{-3} kPa.

La composición de la mezcla, en función del grado de avance, depende de la concentración inicial de reactivos, es decir, de la relación Metanol:Aceite. En las experiencias llevadas a cabo en este trabajo, se ha empleado dos relaciones: Metanol:Aceite 3:1 y 6:1 (mol/mol). Es decir, la correspondiente a la relación estequiométrica y al doble de esta relación, según la reacción global de transesterificación (Figura 1).

En las Tablas 10 y 11 se indican las correspondientes concentraciones de los reactivos y productos a medida que la reacción avanza para la relación Metanol:Aceite 3:1 (el grado de avance hace referencia al tanto por uno de los moles de aceite que han reaccionado).

Tabla 10. Fracción molar de los reactivos en la mezcla reaccionante, en función del grado de avance de la reacción y una relación inicial Metanol:Aceite 3:1.

Relación 3:1 Balance (REACTIVOS)				
Avance reacción	Metanol	Trioleína	Trilinoleína	Aceite
0,0	0,7500	0,0671	0,1830	0,2500
0,1	0,6750	0,0603	0,1647	0,2250
0,2	0,6000	0,0536	0,1464	0,2000
0,3	0,5250	0,0469	0,1281	0,1750
0,4	0,4500	0,0402	0,1098	0,1500
0,5	0,3750	0,0335	0,0915	0,1250
0,6	0,3000	0,0268	0,0732	0,1000
0,7	0,2250	0,0201	0,0549	0,0750
0,8	0,1500	0,0134	0,0366	0,0500
0,9	0,0750	0,0067	0,0183	0,0250
1,0	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000

Tabla 11. Fracción molar de los productos en la mezcla reaccionante, en función del grado de avance de la reacción y una relación inicial Metanol:Aceite 3:1.

Relación 3:1 Balance (PRODUCTOS)				
Avance reacción	Glicerina	Metil Oleato	Metil Linoleato	Aceite
0,0	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
0,1	0,0250	0,0201	0,0549	0,0750
0,2	0,0500	0,0402	0,1098	0,1500
0,3	0,0750	0,0603	0,1647	0,2250
0,4	0,1000	0,0805	0,2195	0,3000
0,5	0,1250	0,1006	0,2744	0,3750
0,6	0,1500	0,1207	0,3293	0,4500
0,7	0,1750	0,1408	0,3842	0,5250
0,8	0,2000	0,1609	0,4391	0,6000
0,9	0,2250	0,1810	0,4940	0,6750
1,0	0,2500	0,2012	0,5489	0,7500

De la misma manera, en las Tablas 12 y 13 se encuentran las concentraciones para la relación Metanol:Aceite 6:1.

Tabla 12. Fracción molar de los reactivos en la mezcla reaccionante, en función del grado de avance de la reacción y una relación inicial Metanol:Aceite 6:1.

Relación 6:1 Balance (REACTIVOS)				
Avance reacción	Metanol	Trioleína	Trilinoleína	Aceite
0,0	0,8571	0,0381	0,1047	0,1429
0,1	0,8143	0,0343	0,0943	0,1286
0,2	0,7714	0,0305	0,0838	0,1143
0,3	0,7286	0,0267	0,0733	0,1000
0,4	0,6857	0,0229	0,0628	0,0857
0,5	0,6429	0,0191	0,0524	0,0714
0,6	0,6000	0,0152	0,0419	0,0571
0,7	0,5571	0,0114	0,0314	0,0429
0,8	0,5143	0,0076	0,0209	0,0286
0,9	0,4714	0,0038	0,0105	0,0143
1,0	0,4286	0,0000	0,0000	0,0000

Tabla 13. Fracción molar de los productos en la mezcla reaccionante, en función del grado de avance de la reacción y una relación inicial Metanol:Aceite 6:1.

Relación 6:1 Balance (PRODUCTOS)				
Avance reacción	Glicerina	Metil Oleato	Metil Linoleato	Aceite
0,0	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
0,1	0,0143	0,0114	0,0314	0,0429
0,2	0,0286	0,0229	0,0628	0,0857
0,3	0,0429	0,0343	0,0943	0,1286
0,4	0,0571	0,0457	0,1257	0,1714
0,5	0,0714	0,0572	0,1571	0,2143
0,6	0,0857	0,0686	0,1885	0,2571
0,7	0,1000	0,0801	0,2200	0,3000
0,8	0,1143	0,0915	0,2514	0,3429
0,9	0,1286	0,1029	0,2828	0,3857
1,0	0,1429	0,1144	0,3142	0,4286

Una vez conocida la composición de la mezcla reaccionante, se ha procedido a la determinación de los valores correspondientes de la viscosidad, densidad y presión de vapor de la mezcla en función de la temperatura.

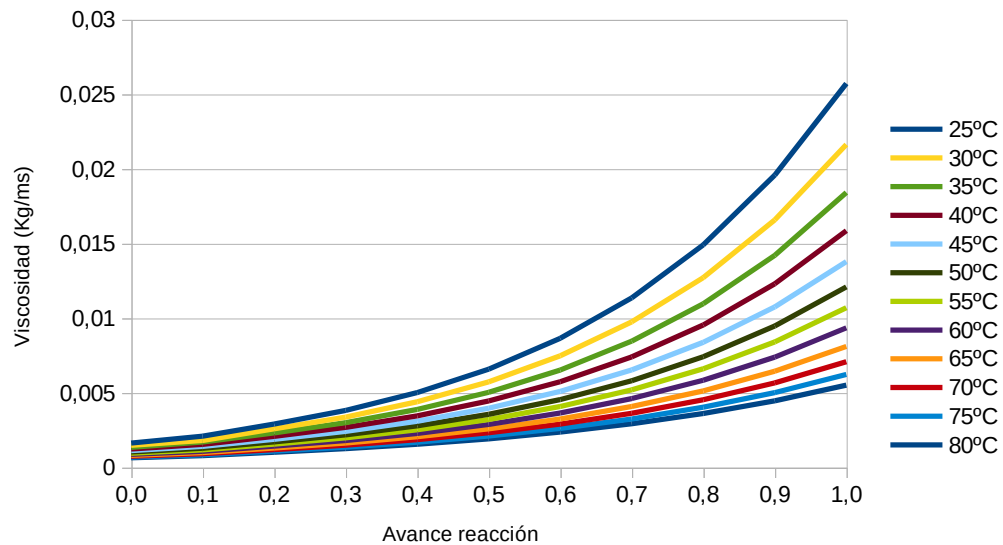


Figura 18. Viscosidad de la mezcla reaccionante en función del grado de avance y de la temperatura, para una relación Metanol:Aceite 3:1 (mol/mol).

Como se aprecia en la Figura 18, la viscosidad de la mezcla aumenta a medida que avanza la reacción. Este comportamiento puede ser debido a la progresiva formación de la glicerina.

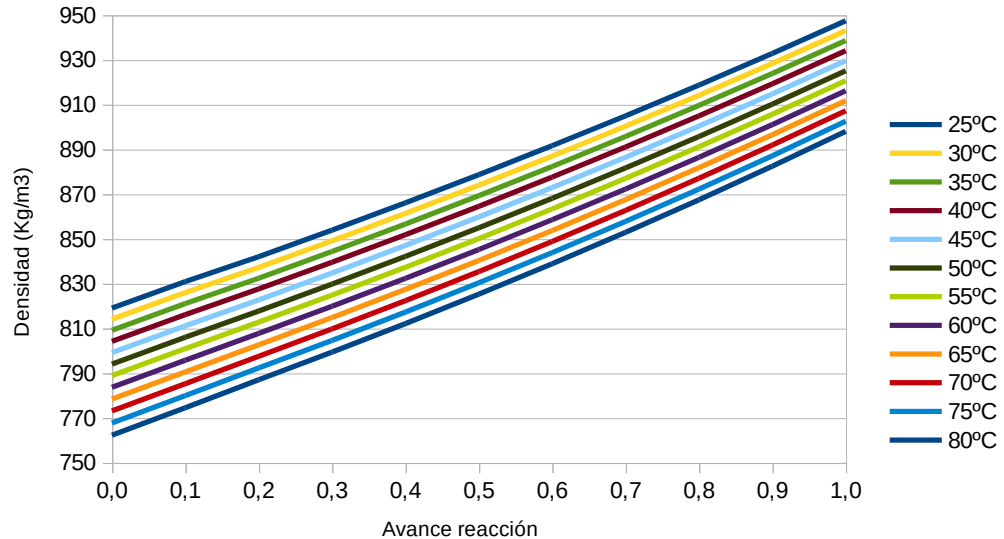


Figura 19. Densidad de la mezcla reaccionante en función del grado de avance y de la temperatura, para una relación Metanol:Aceite 3:1 (mol/mol).

En la Figura 19 se representa la evolución de la densidad de la mezcla en función del grado de avance de la reacción y de la temperatura. Se puede apreciar que a medida que la temperatura aumenta, la densidad disminuye, igual que ocurriría con los compuestos de manera individual. Sin embargo, a medida que avanza la reacción, se produce un ligero incremento de la densidad, motivado por la formación de la glicerina igual que en el caso de la

viscosidad, que como ya se ha comentado, tiene una densidad muy superior al del resto de los compuestos.

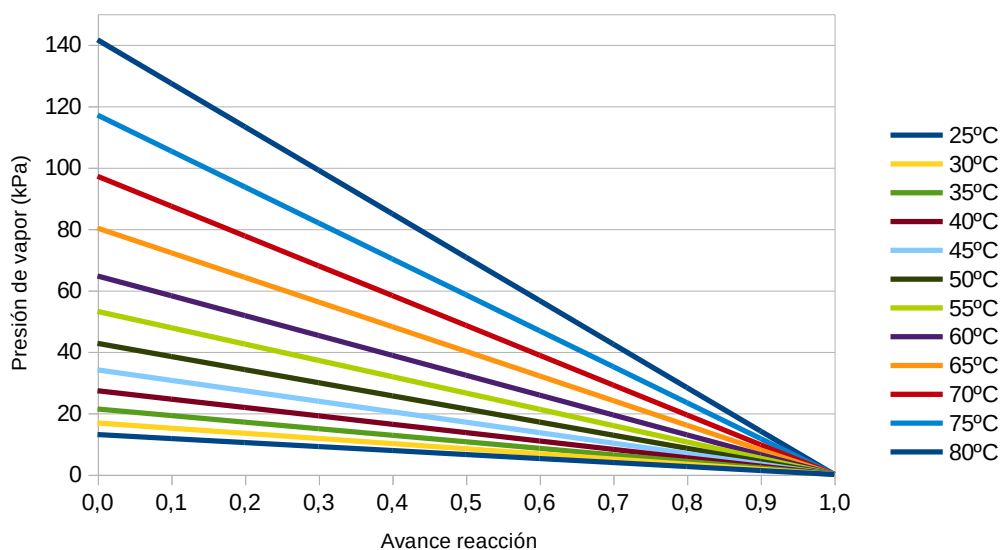


Figura 20. Presión de vapor de la mezcla reaccionante en función del grado de avance y de la temperatura, para una relación Metanol:Aceite 3:1 (mol/mol).

Otro parámetro esencial a la hora de estudiar el fenómeno de la cavitación, lo constituye la presión de vapor. En la Figura 20, se muestra su evolución a lo largo de la reacción. Al comienzo de la reacción, la concentración de metanol es máxima, lo que origina que los valores de la presión de vapor de la mezcla sean altos. A medida que avanza la reacción, el metanol se va consumiendo para originar esteres metílicos que poseen una presión de vapor muy inferior a la del metanol. Al final de la reacción, cuando se consume todo el metanol, se origina una mezcla de biodiésel y glicerina que hace que la presión de vapor sea prácticamente nula.

En el caso de la relación Metanol:Aceite 6:1, al trabajar con un exceso de concentración de metanol para forzar la transformación de los triglicéridos en metil ésteres, las propiedades de la mezcla reaccionante tenderán a parecerse algo más a las características del metanol, es decir, disminuirá la viscosidad y la densidad de la mezcla y aumentará la presión de vapor.

Teniendo en cuenta la influencia del grado de avance de la reacción, se puede ver que el comportamiento de la mezcla es similar al de una mezcla con relación Metanol:Aceite 3:1. La viscosidad de la mezcla aumenta al aumentar el grado de avance y disminuye al aumentar la temperatura, como se aprecia en la Figura 21. Ahora bien, si se compara con la Figura 18, se observa que, al doblar la concentración de metanol, la viscosidad es aproximadamente diez veces menor que para una relación Metanol: Aceite 3:1.

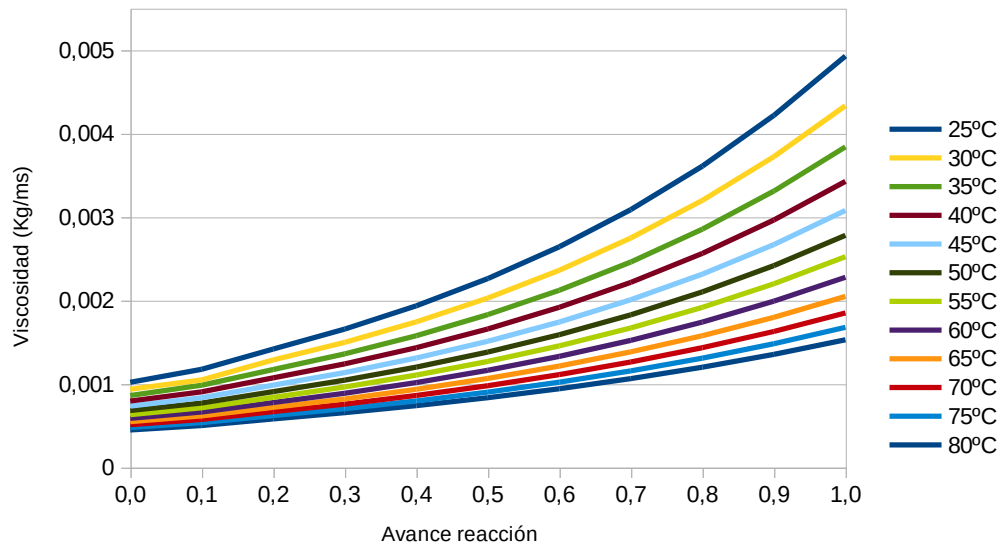


Figura 21. Viscosidad de la mezcla reaccionante en función del grado de avance y de la temperatura, para una relación Metanol:Aceite 6:1 (mol/mol).

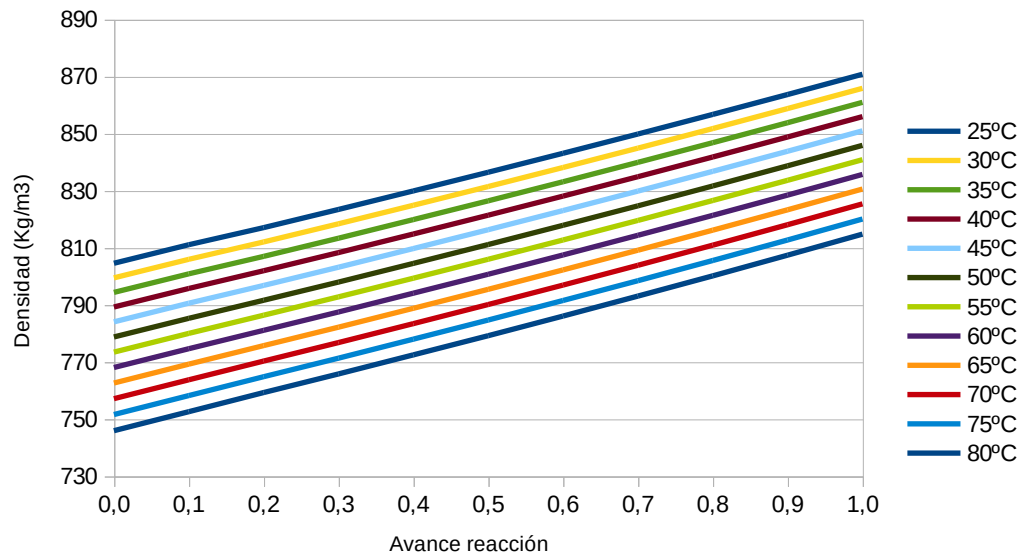


Figura 22. Densidad de la mezcla reaccionante en función del grado de avance y de la temperatura, para una relación Metanol:Aceite 6:1 (mol/mol).

El comportamiento de la densidad, como se aprecia en la Figura 22, es lineal al igual que ocurriría con una mezcla de relación Metanol:Aceite 3:1. Los valores de la densidad son más bajos en todos los casos debido al exceso de metanol.

Finalmente, en la Figura 23, se observa la evolución de la presión de vapor de la mezcla. Al trabajar con exceso de metanol, la presión de vapor nunca será nula aún en el caso de que la reacción haya finalizado. En comparación con la Figura 20, se aprecia que la presión de vapor al inicio de la reacción es ligeramente superior en el caso de una relación Metanol:Aceite 6:1, y además la disminución de esta propiedad en función de grado de avance es más suave. Esto provocará, como primera consecuencia, que el grado de

cavitación sea mayor a lo largo de toda la reacción cuanto mayor sea el exceso de metanol añadido.

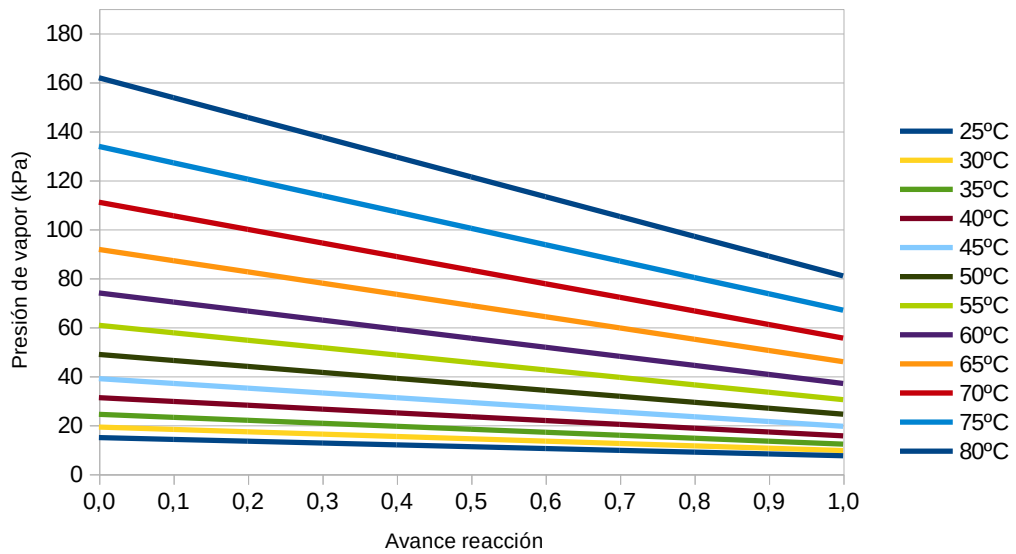


Figura 23. Presión de vapor de la mezcla reaccionante en función del grado de avance y de la temperatura, para una relación Metanol:Aceite 6:1 (mol/mol).

3.4. Reactor de cavitación estático y diseño de placas orificio

La planta piloto dispone de tres reactores de cavitación, como hemos visto anteriormente, pero este trabajo se centra en la producción de biodiésel mediante el reactor de cavitación estático de 1L.

Las características principales de este reactor son:

- Presión de diseño máxima: 50 bares.
- Temperatura máxima: 80°C.
- Volumen del reactor: 1 L.
- Dimensiones: 52,5 mm de diámetro interior y 500 mm de longitud.

En la Imagen 9, puede verse el reactor de cavitación estático junto con el conjunto de resistencias que hacen que mantenga la temperatura al valor deseado.

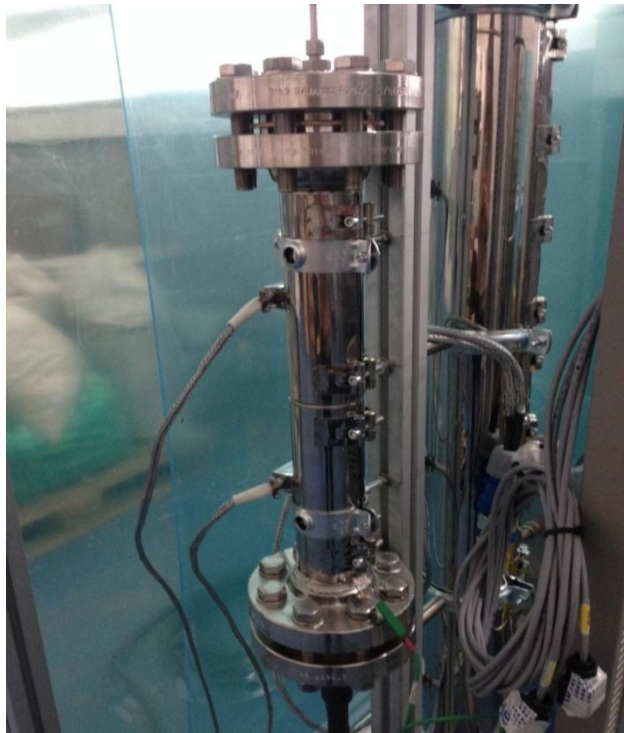


Imagen 9. Reactor estático de 1 L empleado en las pruebas.

Este reactor llevará incorporadas dos placas de orificios para producir la cavitación. Mediante las placas de orificio, la cavitación se genera justo después de pasar por dichos orificios y por tanto, la intensidad de la cavitación depende de la geometría de la placa. Para ello, es necesario el diseño de dichas placas y la elección del número de orificios que más favorezcan la formación de cavidades.

En la Figura 24 se puede observar la distribución de presiones a lo largo del reactor cuando pasa a través de una placa de orificios.

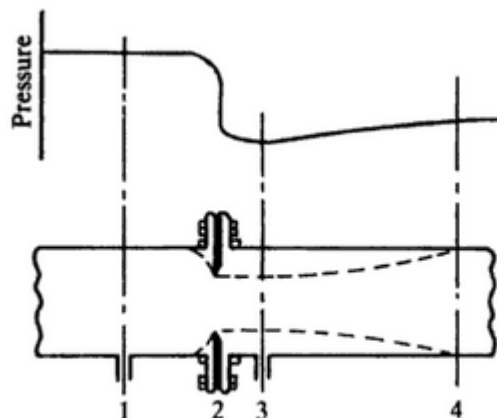


Figura 24. Distribución de presiones a lo largo de una placa orificio

Cuando el flujo está obligado a pasar por un orificio, se observa un estrechamiento a partir del orificio o mejor dicho, aguas abajo del mismo; ese fenómeno se denomina vena contracta. La vena contracta es el segmento del chorro donde el área transversal es más estrecha. Este fenómeno ocurre en la sección 3 de la Figura 24. En ese punto se alcanza la máxima velocidad que pasa a través del orificio y según el teorema de Bernouilli, también será el punto de mínima presión. La vena contracta normalmente ocurre de 0,3 a 0,8 veces el diámetro aguas abajo y en 0,5 a 2 veces el diámetro aguas arriba, dependiendo de las condiciones del flujo (30).

La ecuación de Bernouilli es:

$$\frac{P_2 - P_1}{\rho} + g \cdot (z_2 - z_1) + 0,5 \cdot (v_2^2 - v_1^2) + \text{pérdidas} = 0 \quad [5]$$

Esta ecuación se puede aplicar al flujo a través del orificio donde el término de energía potencial se puede considerar despreciable:

$$\frac{P_1 - P_3}{\rho} + 0,5 \cdot (v_1^2 - v_3^2) + \text{pérdidas} = 0 \quad [6]$$

La ecuación se aplica entre los puntos 1 y 3 porque es imposible medir la presión en el punto 2.

Por continuidad sabemos que el flujo másico en el punto 1 es igual que en 3, por lo tanto:

$$\dot{m} = \rho \cdot v_1 \cdot A_1 = \rho \cdot v_3 \cdot A_3 \quad [7]$$

Combinando las ecuaciones [6] y [7], se puede despejar la velocidad en el punto 1:

$$v_1^2 = \frac{2 \cdot \left(\frac{P_3 - P_1}{\rho} + \text{pérdidas} \right)}{\left(1 - \frac{A_3^2}{A_1^2} \right)} \quad [8]$$

La presión y las pérdidas por fricción se pueden expresar:

$$\frac{P_3 - P_1}{\rho} + \text{pérdidas} = C_0^2 \cdot \left(\frac{P_3 - P_1}{\rho} \right) \quad [9]$$

donde C_0 es un parámetro que depende del diseño del orificio, el diámetro de la tubería (d_1), el diámetro del orificio (d_2) y el número de Reynolds del orificio.

$$Reynolds = \frac{\rho \cdot v_2 \cdot d_2}{\mu} \quad [10]$$

donde v_2 es la velocidad en el orificio.

Mediante la ecuación [9], podemos introducir el término C_0 en la ecuación [8]:

$$v_1 = C_0 \left\{ \frac{2 \cdot \left(\frac{P_3 - P_1}{\rho} \right)}{\left(1 - \frac{A_3^2}{A_1^2} \right)} \right\}^{1/2} \quad [11]$$

Para simplificar las ecuaciones, se introduce el término β :

$$\beta = \frac{A_3^2}{A_1^2} \quad [12]$$

Si se multiplican ambos lados de la ecuación por ρA_1 , la ecuación de diseño para la placa de orificio en términos de flujo másico queda:

$$\dot{m} = C_0 \cdot A_2 \cdot \left[(2 \cdot \rho) \cdot \left(\frac{P_1 - P_3}{(1 - \beta^4)} \right) \right]^{1/2} \quad [13]$$

La pérdida de presión entre los puntos 1 y 4 se puede calcular mediante la siguiente ecuación:

$$\frac{P_1 - P_4}{P_1 - P_3} = 1 - \beta^2 \quad [14]$$

donde P_1 es la presión aguas arriba, P_3 es la presión aguas debajo de la placa orificio y P_4 es la presión totalmente recuperada en la tubería (4-8 veces el diámetro de la tubería aguas abajo).

El parámetro C_0 es el coeficiente de descarga y se puede determinar mediante la gráfica de la Figura 25. Este coeficiente es función del número de Reynolds del orificio.

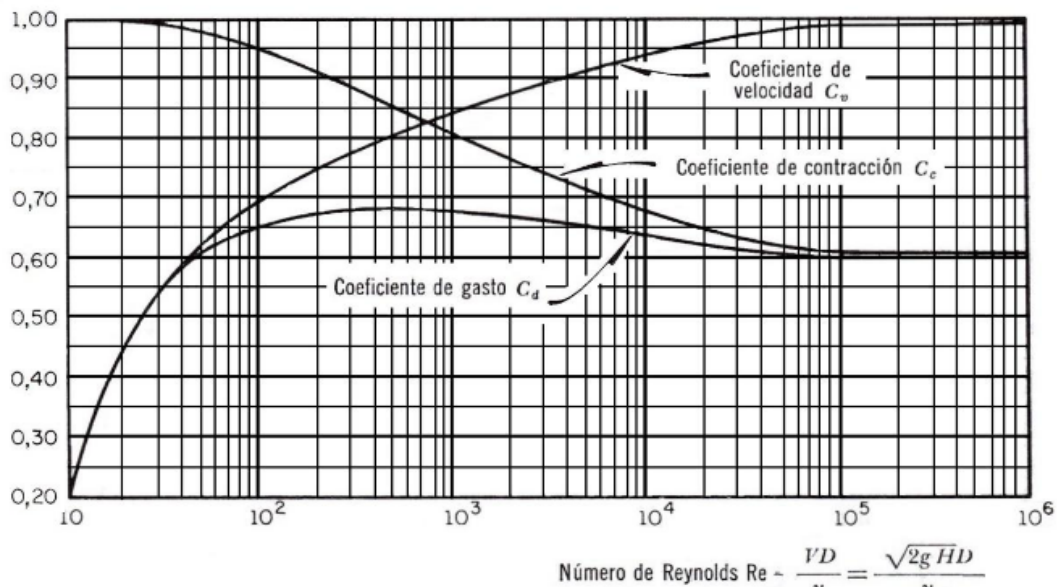


Figura 25. Variación de los coeficientes de velocidad, contracción y gasto con el número de Reynolds (31).

Disponemos de los datos indicados en la Tabla 14 para determinar el número de orificios necesarios en la placa con las ecuaciones anteriormente descritas.

Tabla 14. Datos necesarios para el cálculo del número de orificios.

Diámetro interior del reactor (m)	0,05250
Área reactor (m ²)	0,00216
Diámetro del orificio (m)	0,00040
Área orificio (m ²)	1,26E-07
Densidad (kg/m ³)	847,15
Viscosidad (kg/ms)	0,0037
Presión de vapor (Pa)	32336,01
g (m/s ²)	9,8

Las propiedades termodinámicas (densidad, viscosidad y presión de vapor) se han tomado como la media de cada propiedad en cada avance de la reacción a 60°C para una relación Metanol:Aceite 3:1. Cuando trabajamos con exceso de metanol, es decir, con la relación Metanol:Aceite 6:1, estas

propiedades cambian pero no lo suficiente como para que haya una influencia notable en el número de orificios de las placas.

En las pruebas realizadas se trabajó con un 15% de apertura de caudal de la bomba, lo que equivale a 21 l/h. Para este caudal, los cálculos son los indicados en las Tablas 15 y 16.

Tabla 15. Datos calculados con las ecuaciones [10], [12], [14] y la Figura 25.

	PLACA 1	PLACA 2
Nº orificios	2	3
A ₂ =Área total orificios	2,51E-07	3,775E-07
β	0,0108	0,0132
C ₀	0,66	0,67
v (m/s)	23,21	15,47
Reynolds	2102	1402
Q _m (kg/s)	0,00494	0,00494
P1-P3 (Pa)	523838,69	225919,2902
P1 (Pa)	750000,00	226222,12
P3 (Pa)	226161,31	302,83
P1-P4 (Pa)	523777,88	225879,95
P4 (Pa)	226222,12	342,18

Tabla 16. Resultados del número de cavitación con el empleo de la ecuación [1].

PLACA	Caudal (l/h)	Nº orificios	V1 (m/s)	V2 (m/s)	P entrada (Pa)	P salida (Pa)	Cv
1	21	2	0,002695	23,21	750000,00	327547,12	1,2937
2	21	3	0,002695	15,47	226222,12	101667,18	0,6836

v₁ es la velocidad del fluido en el reactor y v₂ es la velocidad del fluido a través del orificio. Ambas se calculan mediante las siguientes ecuaciones:

$$v_1 = \frac{Q}{A_{reactor}} \quad [15]$$

$$v_2 = \frac{Q}{A_{orificios}} \quad [16]$$

Lo que se pretende instalando 2 placas de orificios es que se produzca la cavitación de forma progresiva a lo largo del reactor, por este motivo, las placas se colocan a la entrada y salida del reactor. En la Tabla 16 se aprecia que para la primera placa, colocada a la entrada del reactor, son necesarios 2 orificios para obtener un número de cavitación de 1,2937 y para la segunda placa, colocada a la salida del reactor, son necesarios 3 orificios para un

número de cavitación de 0,6836. Como se vio en el apartado 1.4.2 la cavitación puede ocurrir incluso con números de cavitación superiores a 1. Los valores obtenidos en este caso permiten asegurar que este fenómeno tiene lugar a lo largo de la reacción. Al ser más bajo el número de cavitación en la segunda placa, más elevado será el grado de cavitación alcanzado a la salida del reactor.

Las Imágenes 10 y 11 muestran las placas con 2 y 3 orificios.



Imagen 10. Placa con 2 orificios colocada a la entrada del reactor.

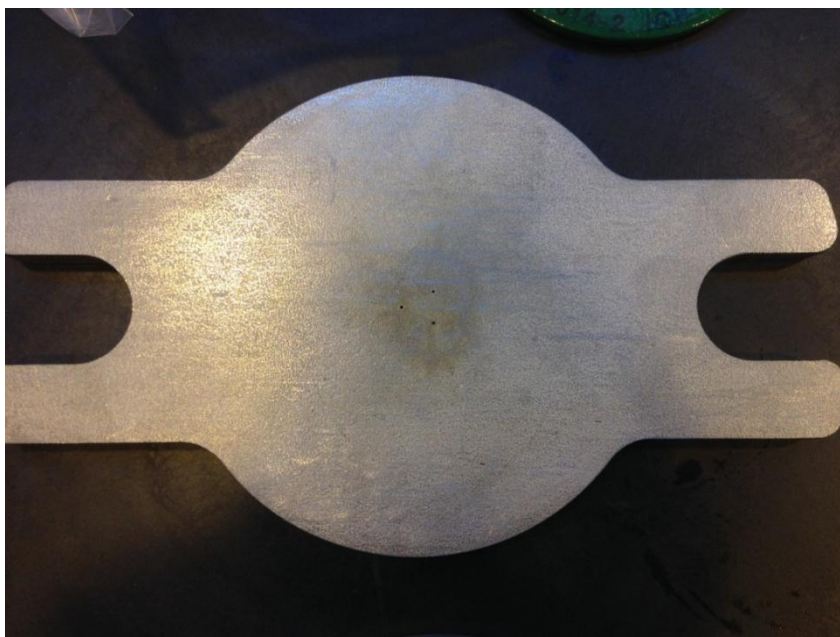


Imagen 11. Placa con 3 orificios colocada a la salida del reactor.



3.5. Desarrollo experimental

El proceso llevado a cabo para la realización de las pruebas, fue un proceso discontinuo basado en la transesterificación de los ácidos grasos del aceite de girasol en medio básico para producir el biodiésel. La elección de este tipo de proceso, se debe a las siguientes razones:

- Volumen de producción reducido, ya que se trata de pruebas en planta piloto.
- Condiciones moderadas de presión y temperatura: estas condiciones vienen marcadas por la presión que es capaz de soportar el reactor.
- Alto rendimiento: como vimos anteriormente, mediante un proceso discontinuo podemos obtener rendimientos superiores al 95%.
- Tiempo de residencia bajo.
- Conversión directa en una sola etapa.

Mediante este proceso, por un lado, se tiene el aceite que se precalienta hasta la temperatura de operación y por otro el catalizador y el metanol. Una vez que ambos reactivos están en el mezclador, se mantiene la temperatura y una agitación constante para favorecer la mezcla y la reacción.

Una vez analizado el proceso, se identificaron las siguientes variables de operación que pueden afectar de manera significativa al proceso:

- Temperatura: la elección de la temperatura de operación (60°C) se debe a que dicha temperatura no puede superar la temperatura de ebullición del metanol (65°C) con el fin de evitar que el metanol se evapore y con ello que haya menos reactivo y se frene la conversión.
- Cantidad de catalizador: se tomará el valor de 0,5% (masa NaOH/masa Aceite) como la cantidad mínima recomendable para llevar a cabo la reacción y 1% como la cantidad máxima recomendable para realizar la transesterificación. Por encima del 1%, el rendimiento disminuye ya que se favorece la formación de jabones.
- Cantidad de alcohol: se usará una relación molar 3:1 (mol Metanol: mol Aceite) que se corresponde con la cantidad estequiométrica siendo la cantidad mínima para llevar a cabo la reacción y una relación molar 6:1 (mol Metanol: mol Aceite) que es la cantidad óptima (el doble del estequiométrico). Por encima de este valor, la velocidad de reacción sigue aumentando pero más lentamente.

La secuencia de operación, para cada una de las pruebas, fue la siguiente:

1. Preparación del catalizador (metóxido sódico): en la Tabla 17 se indican las cantidades de sosa necesarias para la preparación del catalizador dependiendo de su concentración para 25 L de aceite. Una

vez pesadas las cantidades de NaOH, se procedió a su disolución con metanol en exceso durante aproximadamente 1 hora.

Tabla 17. Cantidades necesarias de cada reactivo en cada experiencia.

Relación Metanol:Aceite	Aceite (L)	Aceite (kg)	Metanol (L)	Metanol (kg)	NaOH (0,5%) kg	NaOH (1%) kg
3:1	25	22,75	3,1597	2,5025	0,11375	0,2275
6:1	25	22,75	6,3194	5,0050	0,11375	0,2275

- Adición de 25 L de aceite en el depósito de mezcla (Imagen 12). Trabajamos en discontinuo usando dicho depósito como reactor de tanque agitado en las pruebas en las que no usamos el reactor de cavitación.



Imagen 12. Adición de aceite en el depósito mezclador.

- Conexión del sistema de calefacción del depósito a 60°C y del sistema de agitación.
- Una vez que el aceite alcanzara la temperatura de operación, se procedía a la adición del metanol y del catalizador en el depósito de mezcla.
- En ese mismo momento, se conectaba la resistencia del reactor estático para que el fluido conservara la temperatura. Se arrancó la bomba con 15%, lo que equivale a 21 l/h de caudal.

6. Se procedía a tomar muestra (5 ml por muestra) durante 2 horas, cada 5 minutos la primera hora y cada 10 minutos la segunda. Una vez tomada la muestra, se añadía 2 ml de HCl puro con el fin de parar la reacción.
7. El producto resultante de la reacción se dejaba decantar hasta el día siguiente en el depósito de decantación, de esta manera logramos la correcta separación de la fase glicerina y la fase biodiésel. En las siguientes imágenes puede verse la decantación y separación de cada una de las fases.

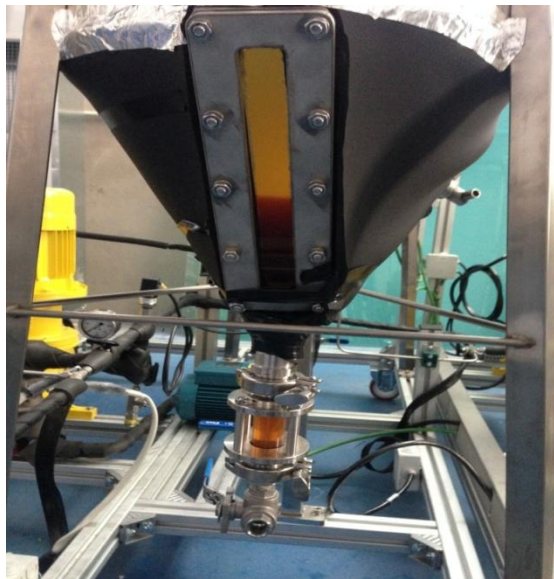


Imagen 13. Visualización de la decantación de las fases.



Imagen 14. Glicerina.



Imagen 15. Biodiésel.

8. Las muestras obtenidas durante las pruebas, se congelaron para después ser analizadas mediante una cromatografía de gases-masas. En el Anexo 1, puede verse un resumen del método de análisis llevado a cabo en el laboratorio de análisis y ensayos de la Fundación CARTIF.

Las condiciones más importantes de cada experiencia se describen en la Tabla 18.

Tabla 18. Condiciones de cada una de las experiencias.

Prueba	Reactor	Relación Metanol: Aceite	Catalizador	Presión (bar)	Observaciones
1	Sin placas	6:1	0,5%	1,0	
2	Con placas	6:1	0,5 %	26,6	
3	Con placas	6:1	1 %	26,5	
4	Con placas	3:1	0,5 %	30,6	
5	Con placas	3:1	1 %	30,9	
6	Sin placas	6:1	1 %	1	
7	Sin placas	3:1	0,5 %	1	
8	Sin placas	3:1	1 %	1	Se forman jabones



Imagen 16. Formación de jabones en la prueba 8.

En la imagen 16 puede apreciarse la formación de jabones en la prueba 8, coincide con la relación Metanol:Aceite 3:1 y con una concentración de catalizador de 1%. En estas condiciones, y en comparación con las pruebas

realizadas con una relación Metanol: Aceite 6:1 y 1% de catalizador, se puede observar que la proporción real de catalizador en la disolución global es mayor cuando se emplean relaciones Metanol: Aceite 3:1. Como el catalizador se encuentra en exceso, provoca la aparición de jabones, lo que ocasiona una disminución del rendimiento de la reacción y de la concentración de ésteres metílicos en la fase biodiésel.

Las experiencias sin placas se pueden considerar como si esas pruebas fueran realizadas con un reactor de tanque agitado, en este caso, el depósito de mezcla. De este modo, podremos comparar más tarde, los resultados obtenidos en las pruebas en las que se utiliza este depósito con las que se realizan con el reactor de cavitación.

Los parámetros de operación (temperatura de las resistencias, caudal de la bomba y caudal de recirculación) se manejan mediante la pantalla del cuadro de control. En la Imagen 17 puede apreciarse el esquema de proceso que aparece en el panel de control y las condiciones aplicadas en cada una de las experiencias.

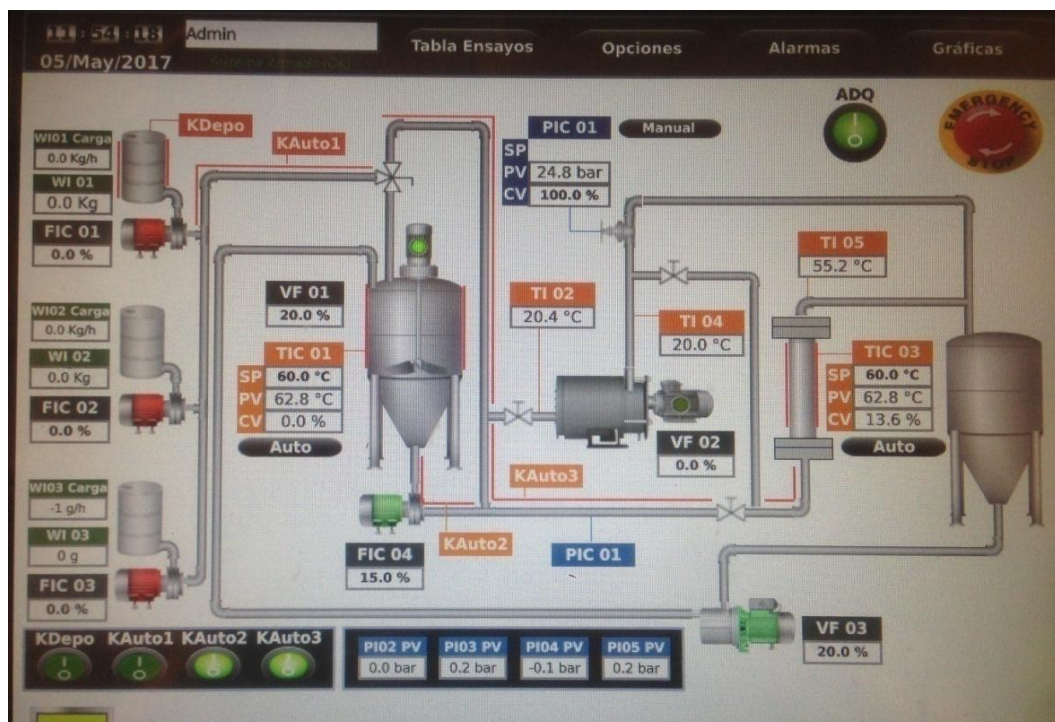


Imagen 17. Condiciones de operación en el panel de control.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El biodiésel está sujeto a unos parámetros de calidad bien especificados por la norma estandarizada europea UNE 14214. Esta norma engloba todos los parámetros que debe cumplir el biodiésel y el método de análisis que se debe aplicar. La determinación del contenido en ésteres se corresponde con la norma EN 14103.

El objetivo es determinar la cantidad de metil ésteres que poseen cada una de las muestras recogidas en cada prueba. En el Anexo 2 pueden verse los resultados del contenido de metil ésteres transformados en cada una de las pruebas a lo largo de 2 horas de reacción. Los ésteres metílicos más presentes en el cromatograma son el metil oleato y metil linoleato, ya que el aceite de girasol se compone mayoritariamente de estos ácidos.

La Figura 26 muestra la evolución del contenido en metil ésteres cuando se emplea el reactor de cavitación y las placas orificio.

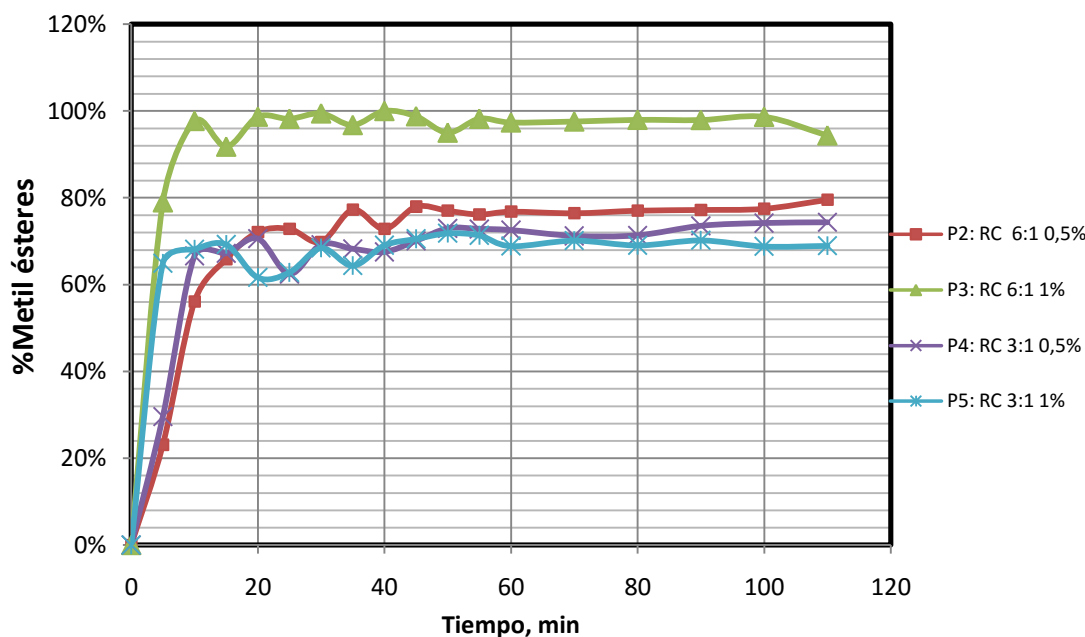


Figura 26. % Metil ésteres en presencia de cavitación.

Según la Figura 26, con el empleo del reactor de cavitación se pueden apreciar las siguientes características:

- Tiempo de reacción: todas las pruebas en las que se ha empleado el reactor estático de cavitación con las placas orificio tienen un tiempo de reacción entre 20 y 60 minutos, a partir de ese tiempo la concentración ya no evoluciona de una forma significativa.

- Concentración final: puede apreciarse que la concentración más alta (99%) se alcanza en la prueba 3 (P3) en la que se ha empleado una relación Metanol:Aceite 6:1 y 1% de catalizador. Las pruebas en las que se han empleado relaciones Metanol:Aceite 3:1, han alcanzado como máximo concentraciones en torno al 70%.
- Cantidad de catalizador: un incremento en la cantidad de catalizador hace que incremente la velocidad de reacción. De esta manera, en la prueba 3 con relación Metanol:Aceite 6:1 y 1% de catalizador la reacción se produce a los 20 minutos mientras que en las demás pruebas, la concentración es estable a partir de los 60 minutos.
- Velocidad inicial de reacción: las pruebas con velocidades iniciales más lentas han coincidido con las pruebas 2 y 4, en las que se han empleado bajas concentraciones de catalizador (0,5%). El resto de pruebas han presentado velocidades iniciales más rápidas.

De la misma manera, en la Figura 27 se observa el contenido en metil ésteres en ausencia de cavitación y usando el depósito de mezcla como un reactor de tanque agitado.

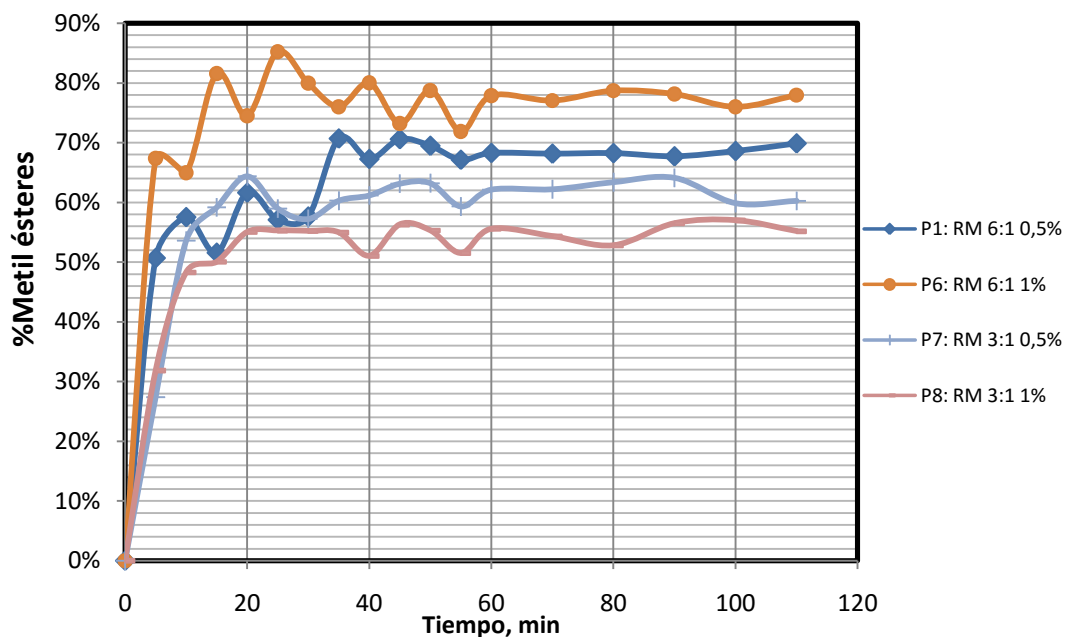


Figura 27. % Metil ésteres en ausencia de cavitación.

La principal diferencia que se puede observar en las Figuras 26 y 27, es que cuando se produce cavitación, el tiempo de reacción disminuye significativamente.



- Tiempo de reacción: en ausencia de cavitación y según la Figura 27, el contenido en metil ésteres empieza a ser estable a partir de los 60 minutos.
- Concentración final: al igual que en el caso de emplear el reactor de cavitación, se observa que la concentración final depende de la relación Metanol:Aceite. La concentración final más alta (78%) se alcanza en la prueba 6 (P6) empleándose una relación Metanol:Aceite 6:1 y 1% de catalizador. Las pruebas en las que se han empleado relaciones Metanol:Aceite 3:1, han alcanzado como máximo concentraciones en torno al 60%.
- Velocidad inicial de reacción: las velocidades iniciales más lentas en este caso, también coinciden con las pruebas en las que la concentración del catalizador es más baja.



Universidad de Valladolid



**ESCUELA DE INGENIERÍAS
INDUSTRIALES**



5. CONCLUSIONES

De acuerdo a los objetivos marcados en este trabajo, se pueden extraer las siguientes conclusiones generales:

- El estudio de las propiedades termodinámicas de los componentes de la reacción es esencial para conocer el grado de cavitación. En este trabajo, se ha podido determinar cómo varían esas propiedades en la mezcla reaccionante en función de los parámetros más influyentes.
- Mediante la puesta en marcha de la planta de reacción, se ha probado el reactor de cavitación mediante la instalación de placas de orificio. Solo se necesitan 2 placas para producir cavitación y en cada una de ellas se ha realizado el número mínimo de orificios, lo que significa que se consigue el fenómeno de la cavitación minimizando el número de orificios, lo que supone un beneficio económico.

Según los resultados obtenidos en las pruebas realizadas:

- El proceso de cavitación mejora significativamente la velocidad de reacción, permitiendo obtener un producto de calidad en menos tiempo. En líneas generales y según las condiciones de reacción descritas anteriormente se puede decir, que reduce a más de la mitad el tiempo necesario para llevar a cabo la reacción.
- Potencia la acción del catalizador y del exceso del metanol, permitiendo obtener un uso más eficiente de los mismos.
- Los resultados obtenidos indican que se puede operar con menos cantidad de catalizador, ya que el incremento de la velocidad de reacción que desarrolla el catalizador, se vería sustituido por el efecto de la cavitación.
- Se obtienen concentraciones de metil ésteres en torno a un 98% mientras que sin el uso del reactor, las concentraciones alcanzadas son mucho más bajas.
- Favorece un incremento en la temperatura de reacción, lo que permite llevar a cabo reacciones sin necesidad de un calentamiento extremo, lo que mejoraría la economía del proceso.
- Mediante la cavitación, el tiempo de decantación se reduce considerablemente, ya que en algunas de las pruebas realizadas con el reactor se ha podido observar que decanta una vez pasan las 2



horas mientras que en las pruebas sin el reactor decantaba mucho más tarde.



6. BIBLIOGRAFÍA

(1) VICENTE, MARTINEZ Y ARACIL. *Biodiésel, una alternativa real al gasóleo mineral*. Ingeniería química, ISSN 0210-2064, N°. 377, 2001, págs. 135-145.

(2) S.P. Singh, et al., “*Biodiesel production through the use of different sources and characterization of oils and their esters as the substitute of diesel: A review, Renewable and Sustainable Energy Reviews*”, 2010

(3) Norma en 14214. Disponible en Web:

http://www.biodieselpain.com/articulos/norma_en_14214.pdf

(4) Aninidita Karmakar, Subrata Karmakar, Souti Mukherjee. “*Properties of various plants and animals feedstocks for biodiesel production*”. Bioresource Technology 101, 7201–721. 2010

(5) CALVO, Miguel. “Bioquímica de los alimentos” [en línea]. Disponible en Web: <http://milksci.unizar.es/bioquimica/temas/lipidos/vegcomunes.html>

(6) Pedro Nel Benjumea Hernández, John Ramiro Agudelo Santamaría, Luis Alberto Ríos. *Biodiesel: producción, calidad y caracterización*, 1ª Edición; 2009.

(7) VÉLEZ TAMAYO, María José. Proyecto fin de máster: *Estudio sobre el modelado y control de las condiciones óptimas de cultivo de microalgas en fotobiorreactores para producción de biodiésel* [en línea]. Dr. José Luis Guzmán Sánchez, Dr. José Carlos Moreno Úbeda. Universidad de Almería. 2012/2013. Disponible en Web:

<http://repositorio.ual.es/bitstream/handle/10835/2826/Trabajo.pdf?sequence=1>

(8) *Biodiésel*. Miliarium, Ingeniería Civil y Medio Ambiente. Disponible en Web: <http://www.miliarium.com/Bibliografia/Monografias/Biocombustibles/Biodiesel.asp>



- (9) J. OLGUÍN, Eugenia. “*Dual purpose microalgae–bacteria-based systems that treat wastewater and produce biodiesel and chemical products within a Biorefinery. Biotechnology Advances*” 30, p. 1031-1046. 2012.
- (10) VICENTE CRESPO G., MARTÍNEZ RODRÍGUEZ M. y ARACIL MIRA J. “*Biodiesel: una alternativa real al gasóleo mineral*”. Ingeniería Química no. 377, 2001. p. 137-138.
- (11) GARCÍA CAMÚS J. M., GARCÍA LABORDA J. A. “*Biocombustibles líquidos: Biodiesel y bioetanol*”. Informe de vigilancia tecnológica, 2006. p 45-47
- (12) FREEDMAN B., PRIDE E.H., MOUNTS T.L. “*Variables affecting the yield on fatty esters from transterified vegetable oils*”. Journal of American Oil Chemical Society, 1984. p. 1638-1643.
- (13) “*Estudio sobre la viabilidad, legislación e impacto ambiental de una planta de Biodiesel*” [en línea].
https://upcommons.upc.edu/bitstream/handle/2099.1/5786/01_Mem%C3%B2ria.pdf?sequence=7&isAllowed=y
- (14) RANADOS M., MARISCAL R. “*Catalizadores para mejorar el medio ambiente. Instituto de Catálisis y Petroleoquímica*”, 2005.
- (15) Alarcón M. Kiuly, Guzmán C. Diana, Lachos P. Daniel, Torres M. Paulo. “*Proyecto de obtención de biodiésel por transesterificación del aceite de canola*”. Facultad de Ingeniería Química e Industrias Alimentarias, Perú.
- (16) ESQUIVEL VELAZQUEZ, Daniel. “*Disminución de la viscosidad de líquidos mediante cavitación hidrodinámica*”. Directora: Margarita Navarrete Montesinos. México, 2014.
- (17) LECOFFRE, Yves. *Cavitation, Bubble Trackers*. Rotterdam: A.A.Balkema.1999
- (18) YOUNG, F. Ronald. *Cavitation* [en línea]. Profesor Wesley L. Nyborg. Londres: Imperial College Press, 2006. Disponible en Web:



https://books.google.es/books?id=H_e3CgAAQBAJ&pg=PA313&lpg=PA313&dq=Young,+R.,+Cavitation&source=bl&ots=C05Vs1flov&sig=g6OSixL4fLExNGP26MXC-Yts1lg&hl=es&sa=X&ved=0ahUKEwiJucHR37fSAhULbhQKHVgQBwiQ6AEIMDA C#v=onepage&q=Young%2C%20R.%2C%20Cavitation&f=false

(19) Parag M. Kanthale, Parag R. Gogate, Aniruddha B. Pandit, Anne Marie Wilhelm. “*Dynamics of cavitation bubbles and design of a hydrodynamic cavitation reactor: cluster approach*”. Ultrasonics Sonochemistry. 2005; p. 12: 441- 452

(20) Y.T Shah, A.B Pandit, V.S Moholkar. “*Cavitation reaction engineering*”. Plenum Press, New York, 1999.

(21) Nilesh P. Vichare, Parag R. Gogate, and Aniruddha B. Pandit. “*Optimization of Hydrodynamic Cavitation Using a Model Reaction*”. Chem. Eng. Technol. 23, 2000.

(22) Parag R. Gogate, Rajiv K. Tayal and Aniruddha B. Pandit. “*Cavitation: a technology on the horizon*”. Chem. Eng. Department, Institute of Chem. Technology, Matunga, India. 2006, VOL.91, N°1.

(23) *El consumo de biocarburantes sigue aumentando en la Unión Europea* [en línea]. Ignacio Ballesteros - Unidad de Biocarburantes - Dpto. de Energía - CIEMAT. Madrid: Javier Dufour, 28 agosto, 2013. Disponible en Web:
<http://www.madrimasd.org/blogs/energiasalternativas/2013/08/28/132159>

(24) *Estudio del Impacto Macroeconómico de las Energías Renovables en España* [en línea]. 2015. Disponible en Web:
<http://www.appa.es/descargas/Estudio-espanol-2015.pdf>

(25) *Biocombustibles* [en línea]. OCDE-FAO Perspectivas agrícolas, 2015. Disponible en Web: <http://www.fao.org/3/a-i4738s.pdf>



- (26) Manuel García, Alberto Gonzalo, José Luis Sánchez, Jesús Arauzo, José Ángel Peña. “*Prediction of normalized biodiesel properties by simulation of multiple feedstock blends*”. *Bioresource Technology* 101. 2010; p.4431-4439.
- (27) M. Noor Azian, A.A. Mustafa Kamal, F. Panau, and W.K. Ten. “*Viscosity Estimation of Triacylglycerols and of Some Vegetable Oils, Based on Their Triacylglycerol Composition*”. *Journal of the American Oil Chemists' Society*. Malaysia. 2001, vol.78, nº 10.
- (28) L. Davis Clements. “*Blending Rules for Formulating Biodiesel Fuel*”. 1996.
- (29) Serpil Sahin, Servet Gülüm Sumnu. *Physical properties of foods*. Middle East Technical University, Ankara, Turkey. 2006.
- (30) Robert S. Brodkey, Harry C. Hershey. *Transport Phenomena: A Unified Approach*. Volume 2, Part 2 & 3. McGraw Hill International Edition, New York, 1988. ISBN: 0-9726635-8-4.
- (31) RODRÍGUEZ DÍAZ, Héctor Alfonso. *Hidráulica experimental*. 1ª edición. Escuela Colombiana de Ingeniería: abril 2001. p.112. ISBN:9588060176.

ANEXOS