

RESUMEN

Este proyecto trata la problemática que representa para la sociedad el consumo excesivo de grasas hidrogenadas y sus consecuencias sobre la salud. El consumo de grasas hidrogenadas está presente en la bollería industrial, en las patatas fritas, margarinas, etc. Al hidrogenar las grasas suceden reacciones secundarias no deseadas que dan lugar a productos perjudiciales para el consumo humano, es este punto el que se ha estudiado: el proceso de obtención de margarinas.

Se proponen alternativas al proceso convencional usando tecnología supercrítica que disminuyen considerablemente los productos no deseados. Para estos nuevos procesos es necesario diseñar su diagrama de flujo, hacer los balances de energía y de materia para calcular el coste de los servicios y de los equipos, de la inversión, etc. y demostrar que el proceso propuesto es viable técnica y económicamente. A continuación también se comprueba que el proceso es seguro industrialmente y que el efecto de la alta presión no ha de ser un inconveniente.

Por lo tanto el proyecto tiene dos partes diferenciadas. En la primera parte se usa el simulador ASPEN TECH que resolverá los balances de materia y de energía. Y una segunda parte en la cual se tratarán todos los datos dados por el simulador para hacer un análisis económico y de seguridad.

Una vez analizados los resultados obtenidos se llega a la conclusión que el proceso de hidrogenación supercrítico presenta más ventajas sobre el proceso discontinuo actual: el fluido supercrítico se reutiliza, es un proceso más rentable a largo plazo, es menos contaminante y el porcentaje de productos no deseados es menor.





SUMARIO

RESUMEN	1
1 - INTRODUCCIÓN	7
1.1 - Presentación y motivación del proyecto	7
1.2 - Objetivos del proyecto	7
1.3 - Abasto del proyecto	7
2 – LAS MARGARINAS	9
2.1 - Conceptos	9
2.2 – Definición de margarina	10
2.3 – Denominación de la margarina	10
2.4 – Composición y aspecto nutricional	10
2.5 - Los ácidos grasos	12
2.6 - Hidrogenación del aceite de girasol	14
2.6.1 - Hidrogenación del aceite de girasol	14
2.6.2 - Hidrogenación del aceite por el proceso convencional	15
2.6.3 - Hidrogenación de aceite en medio supercrítico	15
3 – GENERALIDADES SOBRE EL SIMULADOR	17
4 – GENERALIDADES DE LA REACCIÓN	19
4.1 - Características de la mezcla reaccionante	19
4.1.1 - El solvente supercrítico	19
4.1.2 - Condición de fase única	20
5 – CONDICIONES DE OPERACIÓN DEL REACTOR	23
5.1 - Introducción	23
5.2 - Selectividad y Rendimiento	25
5.3 - Selección del catalizador	26
5.4 - Selección de las condiciones de intercambio de calor	27
5.5 - Selección del tipo de reactor y de la temperatura	28
5.6 - Selección de la fracción másica de hidrógeno	31



5.7 - Conclusiones.....	33
6 – VERIFICACIÓN EXPERIMENTAL.....	35
6.1 – Introducción	35
6.2 – Resultados.....	35
6.3 - Conclusión	39
7 – SIMULACIÓN DEL CASO BASE	41
7.1 - Proceso sin Cosolvente	41
7.2 - Viabilidad de los servicios.....	42
7.3 - Consumo y coste de los servicios	44
7.4 – Coste de los equipos	47
8 – ESTUDIO DEL PROCESO DE UNA MEZCLA DE COSOLVENTE Y SOLVENTE Y DE OTRA USANDO SÓLO CO₂ SUPERCRÍTICO.....	49
8.1 – Introducción	49
8.2 - Viabilidad de los servicios.....	50
8.3 – Estudio del proceso con sólo dióxido de carbono	52
8.4 – Conclusión	53
9 - ESTUDIO ECONÓMICO	55
9.1 – Introducción	55
9.2 – Determinación de los costes	55
9.2.1 – Determinación de los costes de inversión	55
9.3 – Resultados.....	56
9.4 - Selección del proyecto	57
9.5 – Conclusión	58
10 – CÁLCULO DEL ÍNDICE DOW	59
10.1 – Introducción	59
10.2 - Resultados	60
11 – SEGURIDAD EN OPERACIONES CON FLUIDOS SUPERCRÍTICOS.....	63



11.1 – Introducción	63
11.2 - Conclusión	64
12 – IMPACTO AMBIENTAL.....	65
12.1 - Características ambientales del proyecto.....	65
12.2 - Inventario de emisiones.....	65
12.3 - Valoración de impactos.....	66
13 – CONCLUSIÓN FINAL	67
14 - AGRADECIMIENTOS.....	69
15 - BIBLIOGRAFÍA.....	71





1 - INTRODUCCIÓN

1.1 - Presentación y motivación del proyecto

¿Por qué este proyecto y no otro? Yo buscaba un tema atractivo, actual y en el cual pudiera usar la mayoría de materias estudiadas en la carrera, como una síntesis de cinco años de estudios que tenían que converger en un punto. Cuando el profesor F. Recasens propuso el tema, me atrajo, me lo explicó y nos pusimos a trabajar en seguida.

1.2 - Objetivos del proyecto

Los objetivos de este proyecto son demostrar que el proceso propuesto con tecnología supercrítica es viable en todos los sentidos: económicamente, técnicamente, etc. Se dará una solución a la reacción de hidrogenación que será con la que se obtendrá menor contenido de producto no deseado. Se hará un análisis económico y de seguridad para los casos estudiados, y finalmente se decidirá qué proceso es el más conveniente.

El objetivo principal del proyecto es comprobar que al introducir una mezcla de CO₂ con cosolvente el proceso es más seguro y más económico que usando el cosolvente sólo.

1.3 - Abasto del proyecto

El diseño de una planta química es algo muy laborioso, que necesita tiempo y, muy importante, un equipo de personas que abarque diferentes especialidades. El nivel de certeza de los datos dependerá de estos factores entre otros. En este proyecto se realiza una primera aproximación que servirá como punto de partida a un estudio mucho más exhaustivo. Y aunque los resultados sean aproximados, nos dan una idea de la solución y de la proporción que guardan unas opciones con las otras.





2 – LAS MARGARINAS

2.1 - Conceptos

La producción de margarina y grasa es importante en la industria alimenticia ya que son productos necesarios para la elaboración de helados, cremas de pastelería, patatas fritas, etc.

Los principales ingredientes para elaborar margarinas son los aceites de palma, aceite de coco, grasa, aceites de pescado, de soja, girasol y maíz. En la industria se usan más aceites vegetales que de animales o pescado. Las razones son las siguientes:

- Facilidad de manejo durante la elaboración
- Preocupación del consumidor sobre problemas de salud derivados del consumo de grasa animal.

Para elaborar margarina es necesario que los aceites vegetales se sometan a un proceso de hidrogenación. Aunque el proceso es antiguo, sigue siendo un tema importante de investigación, no sólo por el catalizador, sino también por las condiciones de reacción. Además, el mercado exige margarinas con poco contenido de *trans*-insaturados, hecho que obliga a desarrollar trabajos de investigación sobre sistemas catalíticos más selectivos capaces de bajar la cantidad del isómero indeseado.

En este proyecto se estudia la hidrogenación de aceite de girasol en condiciones supercríticas. Para entender bien qué se está tratando se hace en el siguiente apartado una breve introducción a las margarinas: definición, tipos, composición, etc.



2.2 – Definición de margarina

La margarina es una emulsión sólida y extensible del tipo “agua en aceite”. Se obtiene mediante procedimientos industriales a partir de aceites y grasas de origen vegetal (margarina 100% vegetal) o bien a partir de grasas de origen animal mezclado con vegetales (margarina mixta).

2.3 – Denominación de la margarina

Según la legislación vigente [1], sólo se puede denominar margarina a aquella que contenga entre un 80% y un 90% en grasa. Si no tienen este contenido en grasa se denominan de distintas formas:

- Margarina $\frac{3}{4}$ (si tiene entre un 60 y un 62% de grasa)

- Materia grasa para untar (si tiene entre un 42 y un 55% de grasa).

- Margarina grasa para untar enriquecida con vitaminas (A,D,E,B2), minerales (calcio), fibra o fitoesteroles.

2.4 – Composición y aspecto nutricional

Los ingredientes de la margarina son:

- Grasas: No es obligatorio que en la etiqueta se especifique de qué especie proceden.
- Emulgentes: Mono y diglicéridos de los ácidos grasos y lecitina.
- Sal: Aproximadamente entre un 0.3 y un 0.6%.
- Conservantes: sorbato potásico (el límite legal es de 1000 ppm para alimentos con más de un 60% en materia grasa y de 2000 ppm para los que tienen menos del 60%).
- Vitaminas propias de la materia primera: A y E.
- Vitaminas añadidas: A, D, E y B2.



- Ingredientes adicionales: leche desnatada, gelatina, fibra soluble, etc.

En resumen, la margarina no tiene las mismas características ni composición lipídica que el aceite o la grasa de la cual parte. La hidrogenación de estas grasa vegetales produce una grasa de características diferentes. Este proceso de hidrogenación se realiza industrialmente para conseguir que las margarinas sean grasas plásticas en estado sólido, extensibles, fácilmente untables y estables ante la oxidación.

A continuación la Tabla 2.1 muestra la composición nutritiva media (por 100 gramos de porción comestible de margarina):

Tabla 2.1 – Composición nutritiva media

Tipo de Margarina	%Materia grasa	Valor calórico (100 g)	Ácidos grasos saturados (g)	Ácidos grasos mono insaturados(g)	Ácidos grasos Poliin-saturados (g)	Ácidos grasos <i>Trans</i> (g)
Margarina	80%	717	25 – 35	50 – 55	20	0,8
Margarina $\frac{3}{4}$	60%	550	30	25 – 34	40 – 45	8 – 15
Materia grasa para untar	42%	371	30 – 35	30	35	Menor de 5



2.5 - Los ácidos grasos

Los aceites y las grasas comestibles se componen principalmente de triglicéridos (ésteres de 3 ácidos grasos monocarboxílicos y glicerol, Figura 2.1). Así, los ácidos grasos se encuentran con varias formas isómeras [2]. Los ácidos grasos saturados se caracterizan con la ausencia de dobles enlaces en su cadena, mientras que los ácidos grasos insaturados se caracterizan por la presencia de dobles enlaces en su cadena y así se encuentran con dos tipos de isómeros: de posición y geométricos. La isomerización geométrica hace referencia a la posición de los grupos *cis* y *trans*, Figura 2.2. En el caso de un isómero *trans*, el doble enlace bloquea la rotación de la molécula.

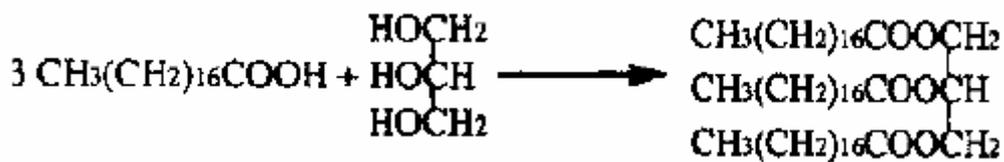


Figura 2.1 - Composición de los triglicéridos. Caso del triesteárico [3]

En la naturaleza, los ácidos grasos se encuentran con más frecuencia en la forma *cis*, mientras que los isómeros *trans* son prácticamente inexistentes en los aceites y las grasas que no son refinadas. Estos isómeros *trans* están creados durante las reacciones químicas, como la oxidación que interviene durante la extracción, el refinado, el almacenamiento o en la hidrogenación.

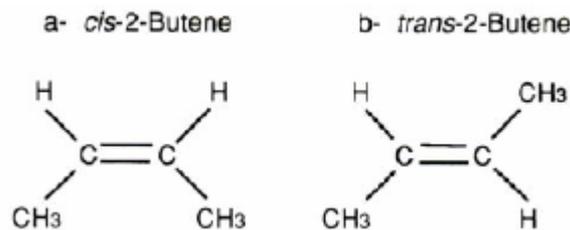


Figura 2.2 - Isómeros *cis* y *trans*. [3]

Los efectos de ácidos *trans* en los aceites y grasas aumentan las deficiencias en ácidos grasos esenciales, tienen propiedades semejantes a las de los ácidos grasos saturados (como las propiedades artrogénicas), pueden aumentar el peso de los riñones y el nivel



de lípidos en el hígado, disminuyen el contenido de ácido araquidónico y son fácilmente absorbidos y metabolizados [3]. Los ácidos grasos saturados provocan una elevación del nivel de colesterol en los consumidores [4].



2.6 - Hidrogenación del aceite de girasol

2.6.1 - Hidrogenación del aceite de girasol

En el caso de los aceites, la reacción de hidrogenación (Figura 2.3) consiste en saturar los dobles enlaces de los ácidos grasos en presencia de un metal que cataliza la reacción [3]. Esta operación provoca una elevación del punto de fusión del aceite, es decir su endurecimiento.

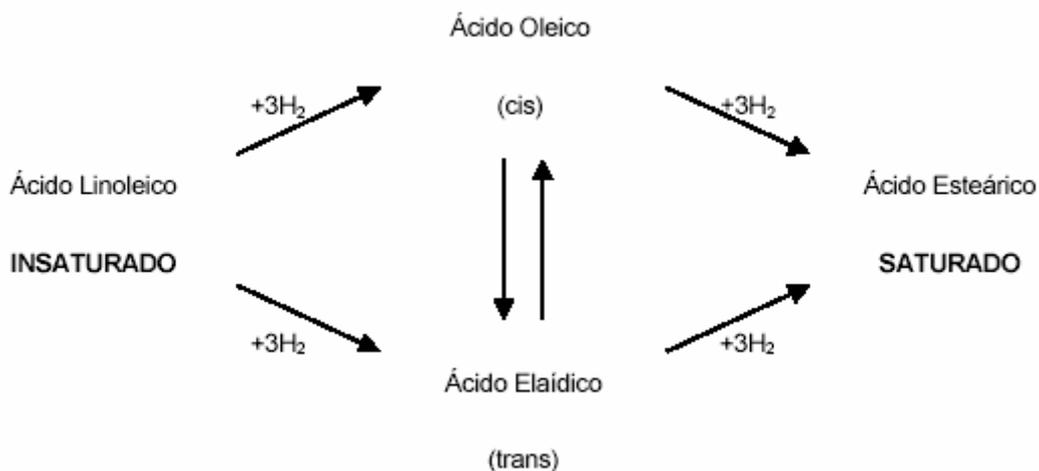


Figura 2.3 - Hidrogenación del aceite de girasol

Los ácidos saturados como los ácidos trans son perjudiciales para la salud. Los factores que intervienen en esta reacción son el solvente, el catalizador y el reactor con sus condiciones de funcionamiento. A continuación, describimos dos maneras de llevar esta reacción: el proceso convencional que está utilizado a nivel industrial y el proceso en medio supercrítico que existe solamente a nivel de laboratorio.



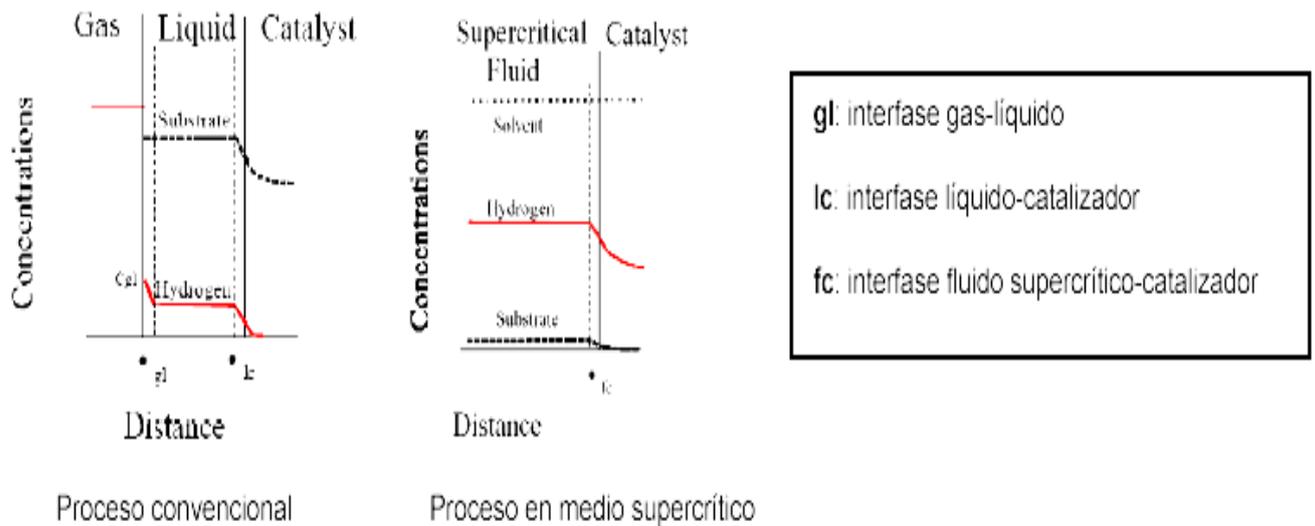
2.6.2 - Hidrogenación del aceite por el proceso convencional

Este proceso consiste en llevar la reacción de hidrogenación en trifásico: el sólido (catalizador), el solvente (líquido) y el hidrógeno (gas). El reactor a utilizar debe ser un reactor discontinuo agitado, aunque a menor escala se puede usar también en continuo. Como catalizador se suele utilizar níquel. La reacción de hidrogenación de aceites vegetales se desarrolla a temperaturas entre 127°C y 190°C a presiones comprendidas entre 0.5 y 5 bar [2], [3]. La presencia de estas fases físicas diferentes conduce a resistencias físicas al transporte de materia, de modo que se forman perfiles de concentraciones como muestra la Figura 2.4. Dado que la reacción tiene lugar solamente cuando el hidrógeno está en contacto con el aceite y cuando los dos son absorbidos en la superficie del catalizador, la baja solubilidad del hidrógeno en el aceite conduce a reacciones lentas. En consecuencia, se pueden encontrar en el mercado aceites parcialmente hidrogenados con un contenido en ácidos grasos trans de 30-40% [3].

2.6.3 - Hidrogenación de aceite en medio supercrítico

Este proceso consiste en llevar la reacción de hidrogenación en trifásico: el sólido (catalizador), el solvente (líquido) y el hidrógeno (gas). El reactor a utilizar debe ser un reactor discontinuo agitado, aunque a menor escala se puede usar también en continuo. Como catalizador se suele utilizar níquel. La reacción de hidrogenación de aceites vegetales se desarrolla a temperaturas entre 127°C y 190°C a presiones comprendidas entre 0.5 y 5 bar [3], [4]. La presencia de estas diferentes fases físicas conduce a resistencias físicas al transporte de materia, de modo que se forman perfiles de concentraciones como muestra la Figura 2.4.





Proceso convencional

Proceso en medio supercrítico

Figura 2.4 - Comparación de los perfiles de concentraciones entre el proceso convencional y el proceso en medio supercrítico [3].

Gracias a la solubilidad del hidrógeno en el aceite, podemos disminuir de manera considerable la cantidad de ácidos grasos trans en los aceites hidrogenados (Tabla 2.2).

Tabla 2.2 - Comparación entre el proceso convencional y en medio supercrítico [5].

	Mantequilla	Margarina
Grasa saturada (%)	62	18 – 20
Grasa [<i>trans</i>] (%)	1 – 7	0 – 18
Saturada y [<i>trans</i>] (%)	63 – 69	18 – 38
Colesterol	62	0

Las conclusiones que muestran las ventajas del proceso en medio supercrítico ante del proceso convencional justifican los esfuerzos a la concepción y elaboración de plantas industriales.



3 – GENERALIDADES SOBRE EL SIMULADOR

Aspen es un simulador muy potente que resuelve los balances de materia y energía, además tiene numerosas herramientas de optimización y de análisis de sensibilidad y otros programas para el cálculo económico, coste de equipos, etc.

Aspen puede resolver el diagrama de flujo de tres maneras distintas: como simulador modular secuencial (SMS), como simulador orientado a ecuaciones (SOE) y un tercer modo que es la mezcla de los dos anteriores. De forma resumida, el SMS resuelve las ecuaciones equipo a equipo, divide el sistema de ecuaciones en módulos que corresponden a las diferentes operaciones básicas. Secciona las corrientes y es necesario determinar las variables que se han de iterar, y aunque Aspen ya las selecciona mediante algoritmos que tiene implementados, el usuario también puede escoger las variables a iterar. El SOE en cambio, resuelve el sistema de forma simultánea.

Los pasos a seguir para simular son los siguientes:

- 1 - Especificaciones
- 2 - Introducción de los componentes
- 3 - Cinética
- 4 - Equipos
- 5 - Corrientes de entrada

El primer paso es especificar el entorno de trabajo, es decir, determinar qué sistema queremos para las unidades, cómo queremos que actúe el simulador (SMS, SOE, combinación), los datos que queremos que salgan por pantalla, etc. A continuación se introducen los componentes, y en el caso que no estén los componentes en la base de datos, se ha de introducir la fórmula molecular. Con los componentes ya especificados se ha de introducir la cinética, reacciones que intervienen, constantes, energías de activación, etc. Se monta el diagrama de flujo, con todos los equipos. Los equipos se han de especificar y posteriormente las corrientes de entrada. Finalmente se simula.



Para facilitar la convergencia, es preferible empezar sin recirculaciones. Para las recirculaciones se puede hacer una pequeña trampa introduciendo un separador de corrientes que lo que hace es recircular sólo una parte de la corriente. De manera que al principio sólo se recircula una parte y a medida que converge se va aumentando la fracción recirculada hasta llegar al 100 %.

Entre las herramientas utilizadas en el proyecto destacar el análisis de sensibilidad y el cálculo de utilidades.

El análisis de sensibilidad es muy útil, ya que permite ver como varían las variables seleccionadas por el usuario, en función de otras (una o más) variables seleccionadas también por el usuario. Por ejemplo, se quiere ver como varía la composición de la mezcla a la salida de un reactor al moverse la presión del reactor. Es una manera de ver como varían las entradas al variar la salida. Esta herramienta se usa como una aproximación para luego hacer cálculos de optimización y disponer de un buen valor inicial.

En cuanto a las *utilidades* Aspen hace un cálculo de los servicios, nos proporciona la cantidad a usar y el coste. Lo que ha de especificar el usuario es que tipo de servicio es (vapor, agua fría, nitrógeno...), en que condiciones se encuentra a la entrada y a la salida del equipo (por ejemplo: un vapor a 3 bar que entra como vapor saturado y sale como líquido saturado), también el precio de la *utilidad*, y por último hay que referenciar la *utilidad* al equipo correspondiente. Las *utilidades* también se pueden hacer servir para los motores de las distintas máquinas que requieren energía eléctrica, es decir, la *utilidad* sirve tanto para energías como para los trabajos de las diferentes máquinas.



4 – GENERALIDADES DE LA REACCIÓN

Para poder predecir la distribución de los productos en la salida del reactor bajo unas condiciones de funcionamiento, es necesario hacer una modelización cinética del proceso de hidrogenación, la cual nos permitirá conocer las ecuaciones cinéticas que relacionan la velocidad de reacción y los diferentes parámetros de los cuales depende. Una vez se sabe el modelo cinético que mejor se ajusta a nuestro sistema se podrán escoger las condiciones óptimas de funcionamiento del reactor.

4.1 - Características de la mezcla reaccionante

4.1.1 - El solvente supercrítico

La materia se caracteriza por su estado líquido, gas o sólido. Cada uno de estos estados están separados por curvas de equilibrio en el diagrama de presión vs temperatura. Las tres curvas se unen en un punto triple dónde el fluido existe en los tres estados simultáneamente. Las fases líquida y gas están separadas por la curva de vaporización que se termina en el punto crítico, siendo así caracterizado por su presión crítica P_C y su temperatura crítica T_C . Cuando la presión y la temperatura de este fluido superan la presión crítica y la temperatura crítica se convierte en supercrítico.

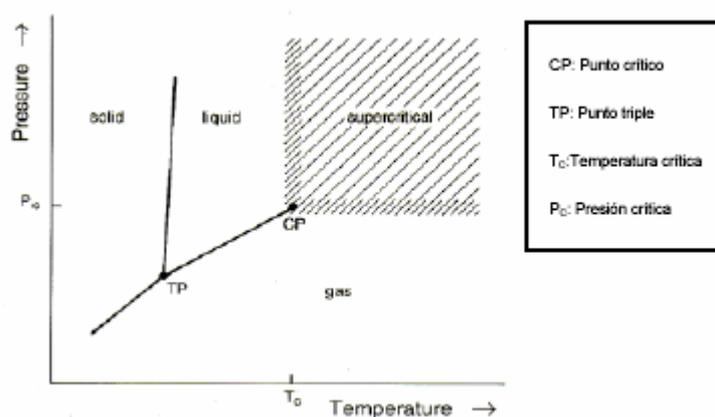


Figura 4.1 - Definición del estado supercrítico para un componente puro [6].

Las propiedades del fluido en estado supercrítico son diferentes de las del líquido y del gas, y es muy fácil modificar de manera importante su densidad y correlativamente su poder solvente modificando su presión y/o su temperatura. Estas propiedades hacen de



los fluidos supercríticos unos solventes con una “geometría variable”: son solventes excelentes en condiciones supercríticas y muy malos en el estado de gas comprimido. En nuestro caso, utilizaremos propano y hexano como solventes.

4.1.2 - Condición de fase única

Se calculan los diagramas de equilibrio de las tres sustancias: aceite, hidrógeno y solvente que permiten conocer las condiciones de temperatura y de presión en las que las tres sustancias coexisten en una fase supercrítica única.

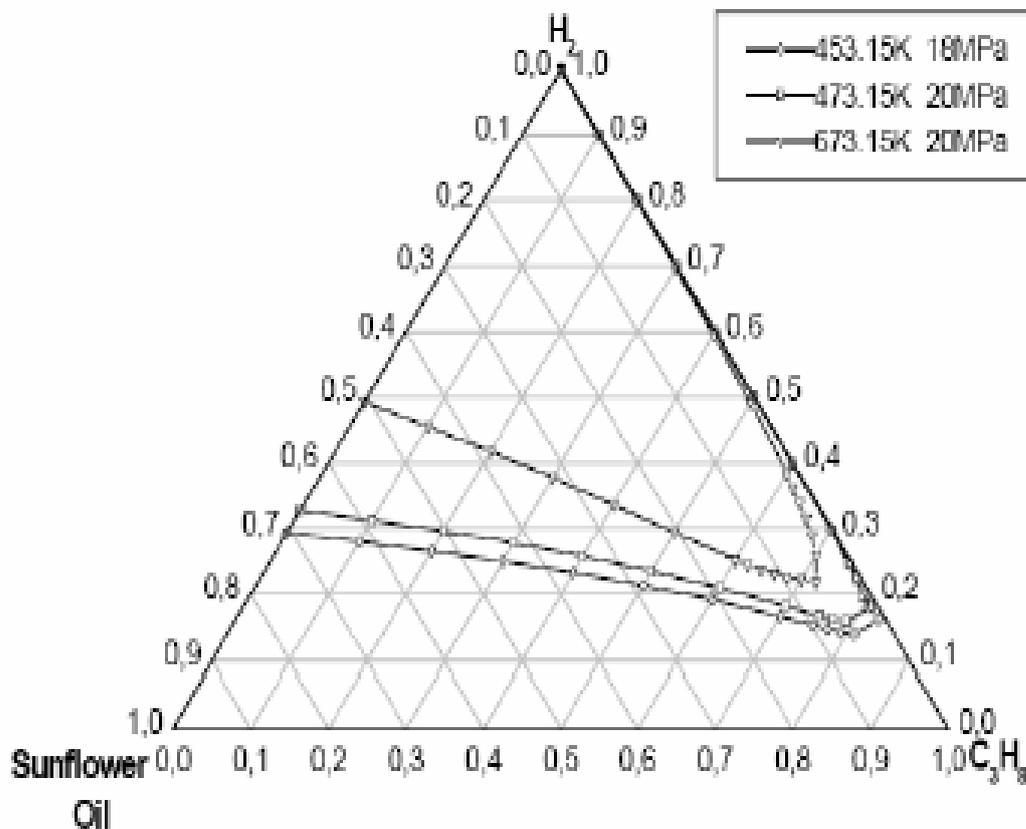


Figura 4.2 - Diagrama de equilibrio del aceite de girasol con el hidrógeno y el propano [7].

Podemos así determinar las condiciones de operación del reactor así como la composición de la mezcla a la entrada del mismo.



Tabla 4.1 - Condiciones de reacción y de alimentación del proceso supercrítico

	Composición de la margarina (Punto de fusión: 32 – 39 °C)		Composición de la mantequilla (Punto de fusión: 45 – 52°C)	
	Convencional	Experimental	Convencional	Experimental
% 18:0	6 – 9	7 – 11	11 – 13	13 – 24
% <i>trans</i>	11 – 30	1 – 3	15 – 20	3 – 8
IV	90 – 110	108 – 114	85 – 90	88 – 102

Estas condiciones nos aseguran la fase única de la mezcla reaccionando dentro del reactor.





5 – CONDICIONES DE OPERACIÓN DEL REACTOR

5.1 - Introducción

Para realizar la simulación y optimización del reactor se procederá de la siguiente manera: se irán comparando dos o más alternativas, en igualdad de condiciones. Se hará una simulación para cada alternativa y bajo unos criterios se optimizará la que mejor satisfaga las necesidades. El resto de alternativas se eliminarán, puesto que si no son buenas bajo unas condiciones determinadas tampoco lo serán en otras. Las variables con las que se puede jugar son las siguientes:

Tabla 5.1 – Rango de operación en el reactor

Tipo de Reactor	Pistón	Mezcla Perfecta
Proceso	Isotérmico	Adiabático
Tipo de Catalizador	Pd/C	Pd/Al ₂ O ₃
Temperatura de Reacción	170°C	200°C
Presión Parcial de Hidrógeno	1%	10%

Habrà una serie de restricciones y ligaduras que hacen que las variables no se puedan mover en un rango infinito, por lo tanto estàn acotadas. Las restricciones son las siguientes:

1. Fracción en masa de gliceril trielaidato menor de 9%. (Selectividad máxima)
2. Fracción en masa de gliceril triestearato mínimo. (Rendimiento mínimo)

Las restricciones estàn impuestas de manera que se quiere reducir lo máximo posible el trielaidato, y lo ideal sería que no se llegue a formar triestearato. En cuànto a la selectividad ha de ser máxima en oleina, y el rendimiento mínimo significará mínima formación de estearato. La temperatura y la presión parcial de hidrógeno son tal, que hay que asegurar fase única en el reactor.



La finalidad es obtener un producto con unas características determinadas, punto de fusión, resistencia a la oxidación, etc. Éstas propiedades se simplifican en sólo un parámetro que nos indica el grado de hidrogenación logrado en la reacción, el IV (Iodine Value) o Índice de Yodo. En todo el proceso no hay que olvidar que se quiere preparar un producto apto para el consumo humano.

Las variables disponibles son elevadas y la optimización se hace muy complicada. Hay métodos como la programación lineal que nos permiten encontrar óptimos de manera acertada. Con un número relativamente pequeño de ecuaciones es posible realizarlo incluso manualmente. La resolución matemática de un problema como el que nos ocupa es laboriosa y no es la finalidad de este proyecto, no obstante se realiza un optimización usando el método “Branch and Bound” (ramificar y podar). Como indica el nombre se trata de ir reduciendo las posibilidades demostrando que no son viables. La Figura 5.1 muestra el esquema de optimización.

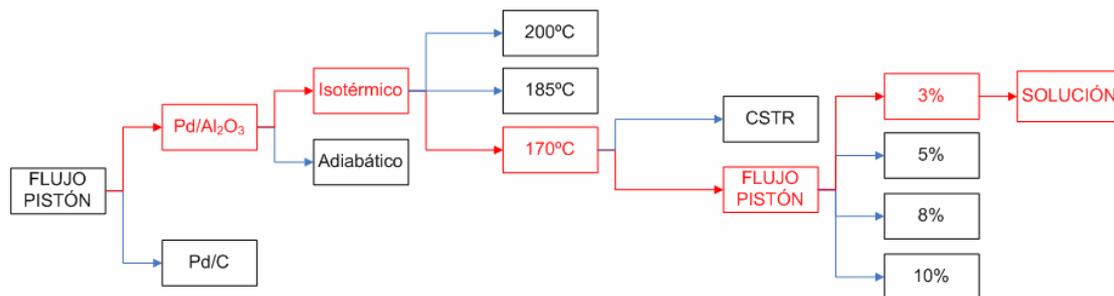


Figura 5.1 - Esquema de Resolución



5.2 - Selectividad y Rendimiento

Hay dos parámetros importantes que son la selectividad (s) y el rendimiento (y), que se definen cómo:

$$s = \frac{r_O}{r_s} = \frac{k_1 \cdot C_l \cdot C_{H_2}^{0.5}}{k_2 \cdot C_o \cdot C_{H_2}} = \frac{F_o - F_{o0}}{F_s - F_{s0}} \quad \text{Ec. 5.1}$$

$$y = \frac{F_E}{F_{H_2}^0 - F_{H_2}} \quad \text{Ec. 5.2}$$

Interesa un rendimiento bajo, es decir, que se forme poco gliceril triestearato. En cambio, la selectividad ha de ser grande, de ésta manera se hidrogena gliceril oleato en mayor cantidad que de gliceril trielaidato.

La ecuación Ec. 5.1 es la velocidad de trioleina dividido por la velocidad de la triestearina, la ecuación Ec. 5.2 es la velocidad de formación de trielaidato dividido por la velocidad de desaparición de hidrógeno. Cuánto mayor sea s mayor fracción de trioleina y menor fracción de triestearina. Y cuánto menor sea y , menor cantidad de trielaidato formado.

La Figura 5.2 muestra un perfil de concentraciones a lo largo de un reactor de flujo pistón.



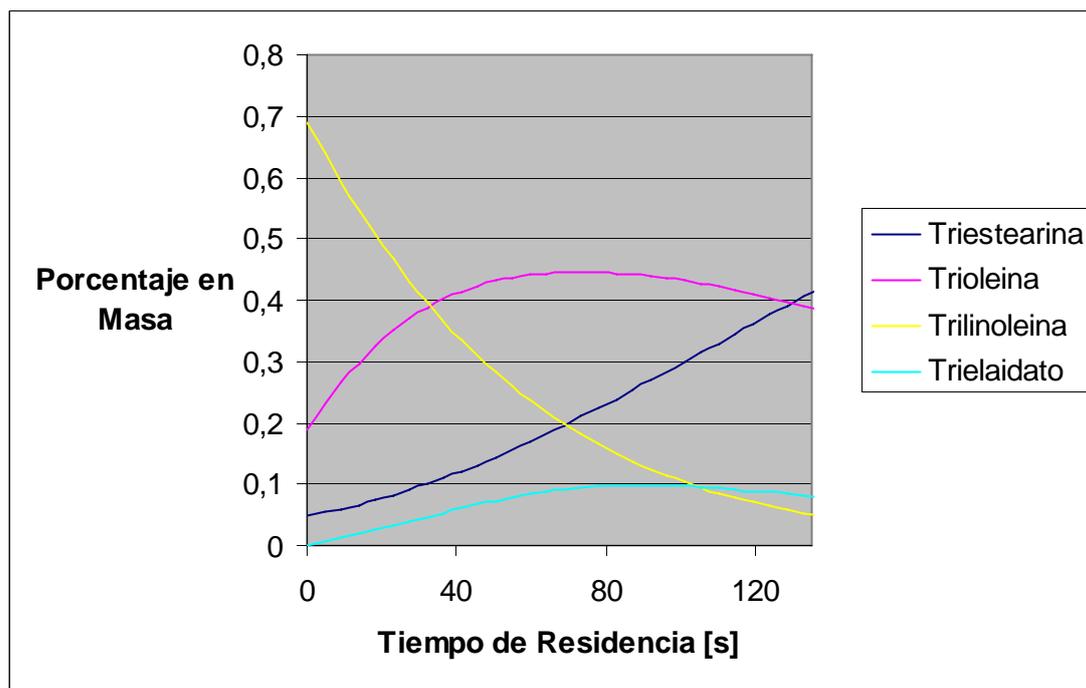


Figura 5.2 - Adiabático $T_0=200^{\circ}\text{C}$, Pd/Al₂O₃

5.3 – Selección del catalizador

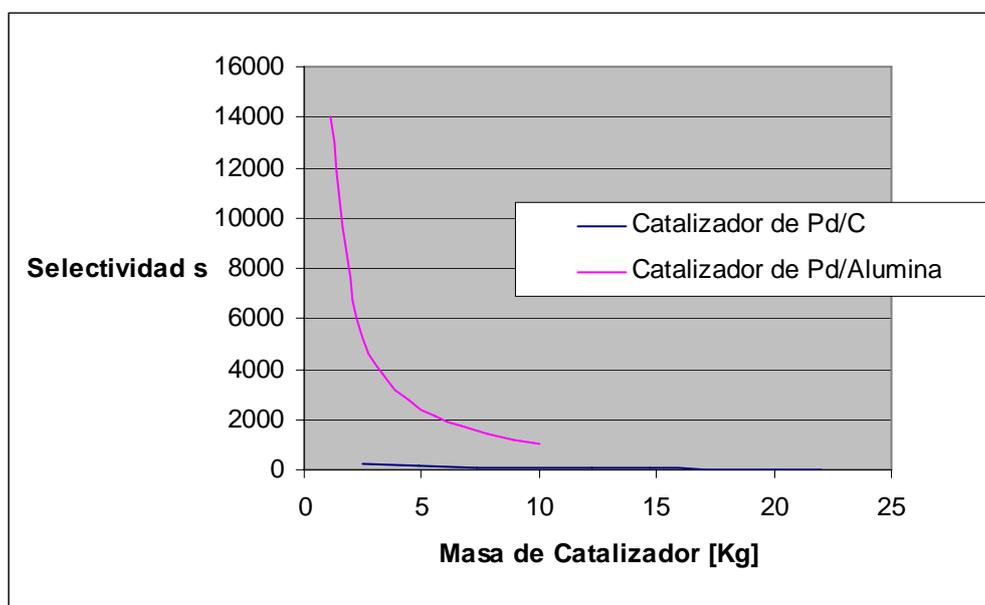


Figura 5.3 - Selectividad frente a masa de Catalizador



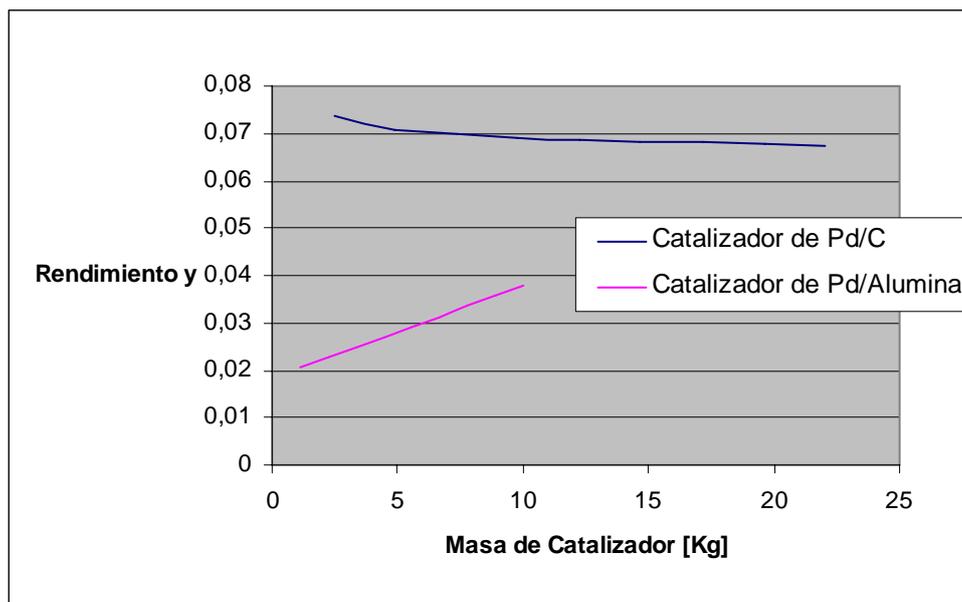


Figura 5.4 - Rendimiento frente a masa de Catalizador

En las Figuras 5.3 y 5.4 se demuestra claramente que el catalizador de alúmina tiene un rendimiento inferior en todo momento, y una selectividad mucho mayor que el catalizador de Pd/C. Con estos argumentos, se escoge el catalizador de alúmina.

5.4 - Selección de las condiciones de intercambio de calor

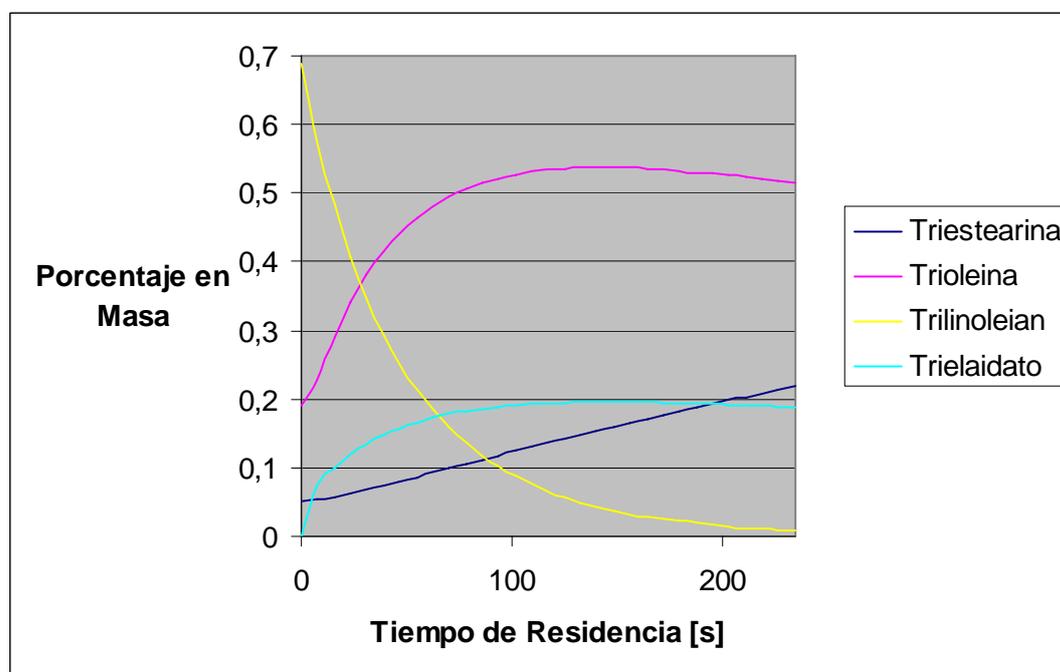


Figura 5.5 - Isotérmico T=200 °C, Pd/C



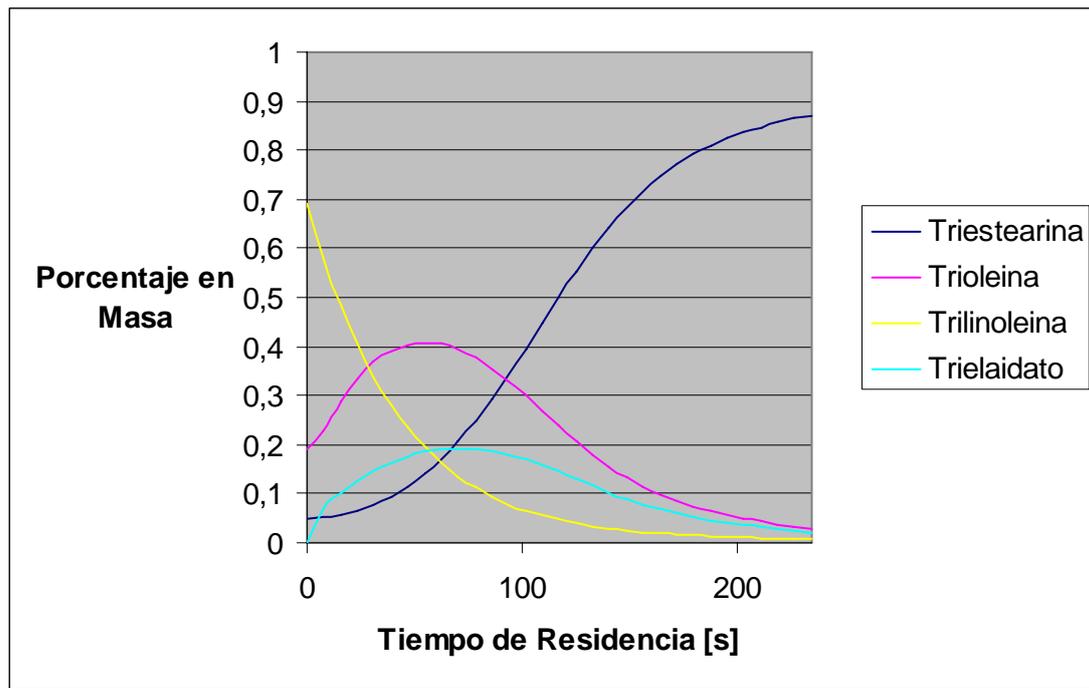


Figura 5.6 - Adiabático $T_0=200\text{ }^\circ\text{C}$, Pd/C

T_0 es la temperatura a la cual entran los reactivos, al ser un reactor adiabático la temperatura variará.

Se observa claramente como en condiciones adiabáticas el porcentaje de los componentes triesterina y trielaidato es mucho mayor a un tiempo de residencia de 100 segundos.

5.5 - Selección del tipo de reactor y de la temperatura

El proceso se realiza a 185°C e isotérmicamente con el reactor de Pd/Al₂O₃. A continuación se compara el reactor CSTR con el flujo pistón. Se tendrá en cuenta la cantidad de isómero *trans* formado y la cantidad de trielaidato para un índice de yodo dado.



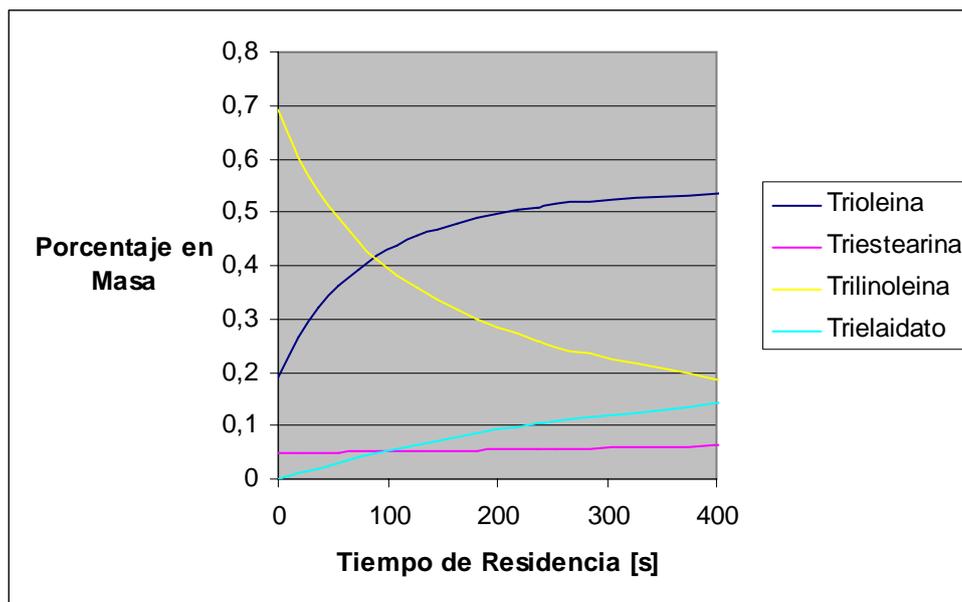


Figura 5.7 - Reactor CSTR

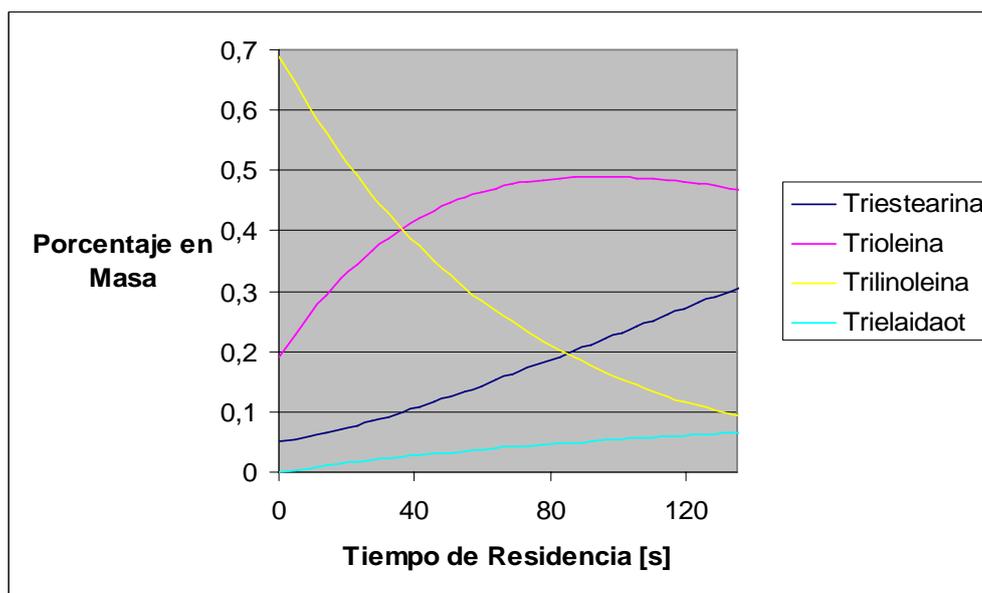


Figura 5.8 - Reactor Flujo pistón

Se observa en la Figura 5.8 una gran subida en la fracción en masa de triestearina en el reactor de flujo pistón, mientras que en el reactor CSTR dicha subida es muy suave. Teóricamente el reactor CSTR es más selectivo, favorece la formación de trioleína ante la de trielaidato. Pero antes de decidir el tipo de reactor, se estudia el rendimiento y la selectividad definidos en las ecuaciones 5.1 y 5.2, respectivamente. Se comparan la selectividad y el rendimiento para los dos reactores a diferentes temperaturas.



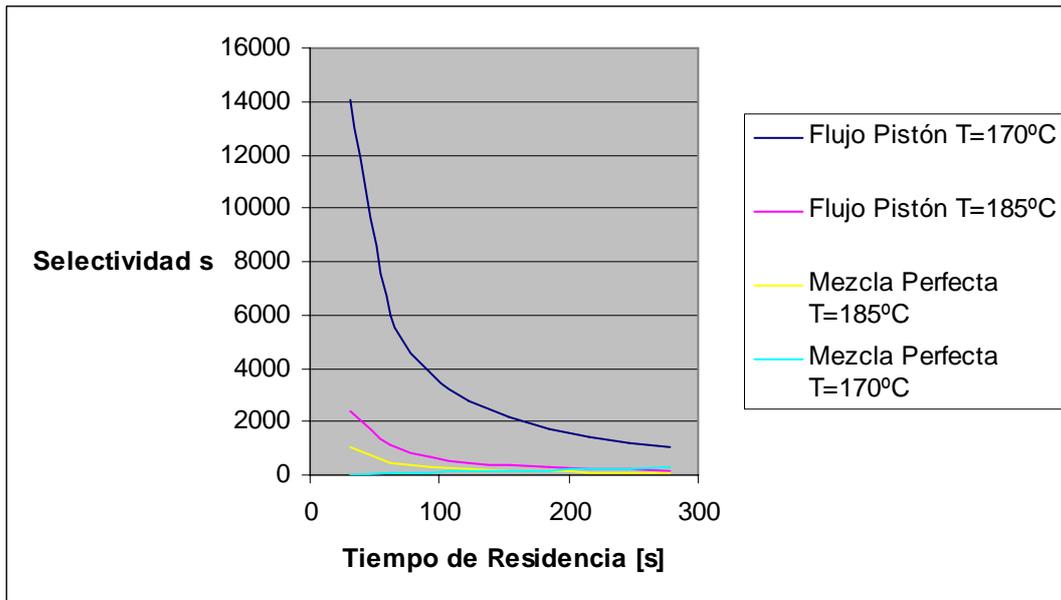


Figura 5.9 - Selectividad frente tiempo de residencia

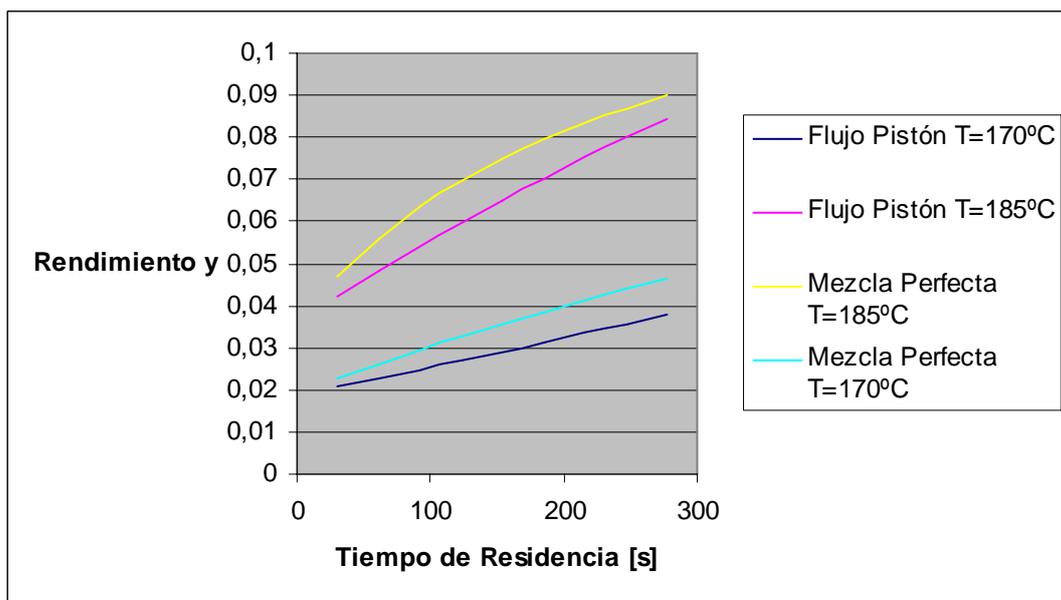


Figura 5.10 - Rendimiento frente tiempo de residencia

A 170°C y con flujo pistón se consigue la mayor selectividad y el menor rendimiento, por lo tanto se escoge el reactor de flujo pistón para realizar el proceso.



5.6 - Selección de la fracción másica de hidrógeno

A continuación se realizan una serie de simulaciones para poder concretar la presión parcial del hidrógeno. Las condiciones de trabajo a las que se ha realizado la simulación son las que se resumen en la Tabla 5.2, y a las cuales se ha llegado en los experimentos que se detallan en los apartados anteriores:

Tabla 5.2 - Condiciones de la simulación

Reactor	Flujo Pistón
Intercambio de Energía	Isotérmico
Temperatura de Reacción	185°C
Catalizador	Pd/Al ₂ O ₃

Se obtienen los siguientes perfiles variando la fracción en masa del hidrógeno:

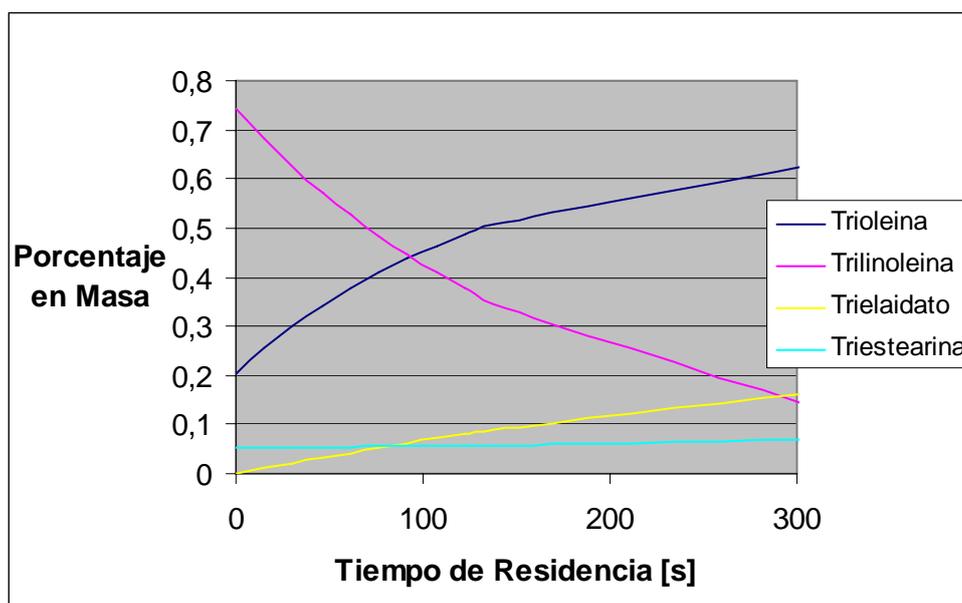


Figura 5.11 - Porcentaje en masa de hidrógeno del 10%



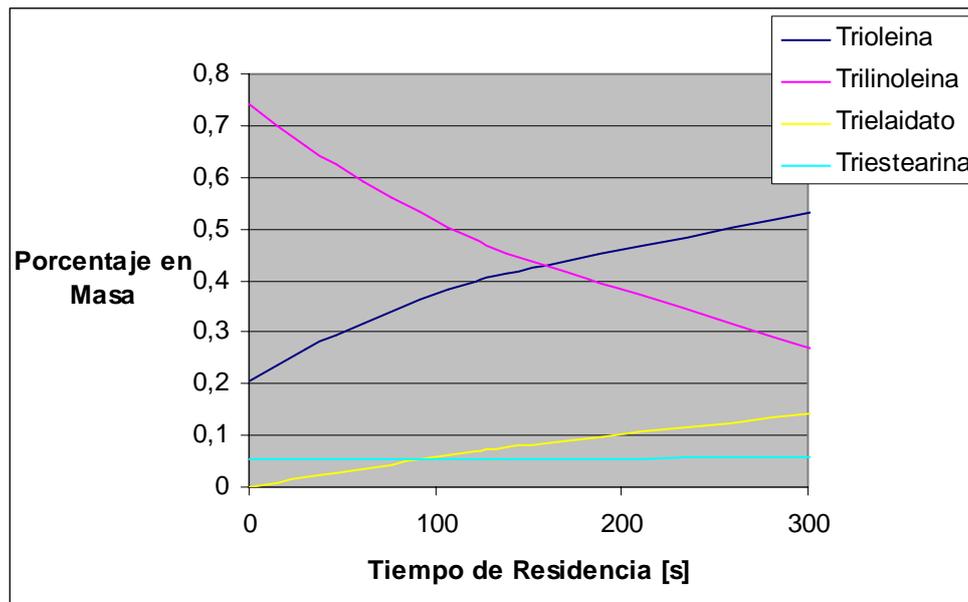


Figura 5.12 - Porcentaje en Masa de Hidrógeno del 3%

Para determinar cuál es la presión parcial de hidrógeno que mejor se ajusta a nuestras necesidades, estudiaremos los valores de s y de y . Usar un 10% de hidrógeno es arriesgado, ya que se puede perder la fase supercrítica y aparecería condensado.

La mejor presión parcial de hidrógeno, será aquella que dé un valor de s (selectividad) lo más grande posible y un valor de y (rendimiento) lo más pequeño posible.

Al aumentar la fracción en moles del hidrógeno se favorece la formación de triestearina, aunque por otro lado la formación de trielaidato es menor. De nuevo nos encontramos con unos resultados que son contradictorios. La fracción en moles de hidrógeno que se escoge en este caso es de 3%, se considera que hay un equilibrio entre los dos requisitos.



5.7 - Conclusiones

A baja temperatura la reacción sucede lentamente. La formación de triestearina es casi nula, con lo cual la fracción en masa no sobrepasa el 9%, límite establecido. La fracción en masa de trielaidato ha de ser mínima, pero también ha de haber una formación importante de nuestro producto deseado (trioleina), y teniendo en cuenta que se busca un buen rendimiento y una buena selectividad. La Figura 5.13 muestra el índice de yodo en función del tiempo de residencia y la Figuras 5.14 y 5.15 la selectividad y el rendimiento respectivamente.

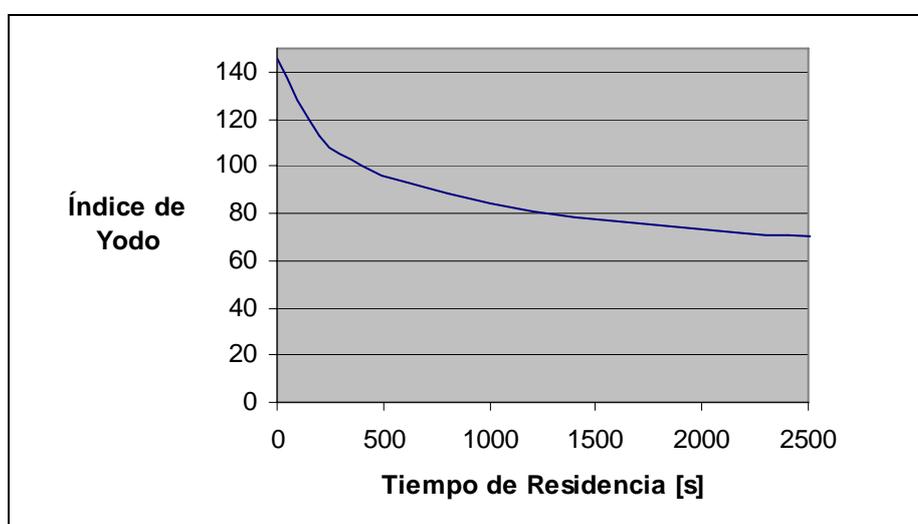


Figura 5.13 - Índice de Yodo

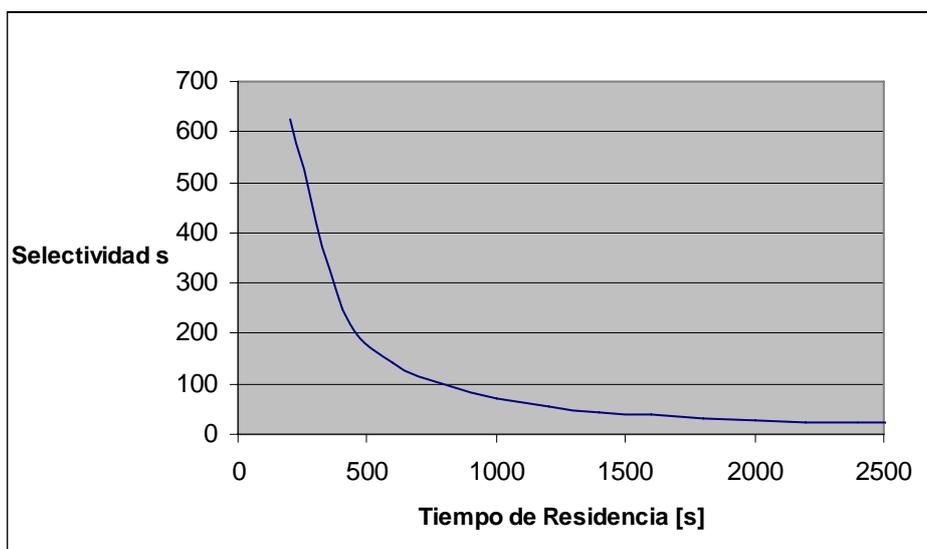


Figura 5.14 - Selectividad



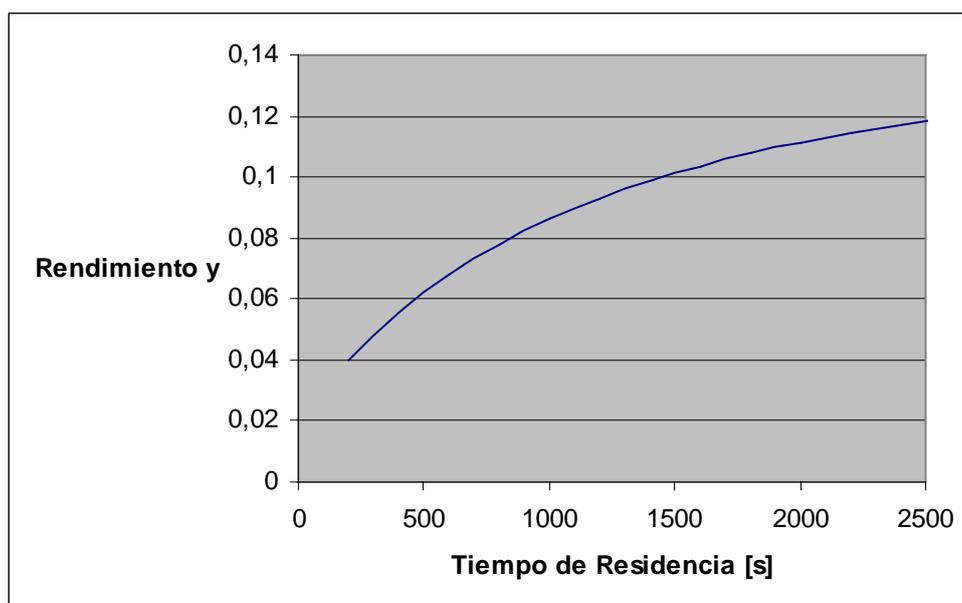


Figura 5.15 - Rendimiento

Estudiando estas figuras se llega a la conclusión que un tiempo de residencia de 500 segundos parece ser el mejor. El índice de yodo nos indica que ya se ha hidrogenado buena parte del trilinoleico y la selectividad y el rendimiento son aceptables.

La tabla 5.3 resume las condiciones finales de operación del reactor:

Tabla 5.3 – Condiciones finales del reactor

Reactor	Pistón
Intercambio Calor	Isotérmico
Temperatura [°C]	170
Presión [atm]	200
%H₂	3

Con el reactor ya definido podemos empezar la simulación, pero antes tendremos que verificar que los datos dados por el simulador son buenos y se acercan a valores teóricos, así como determinar qué ecuación termodinámica será la más conveniente.



6 – VERIFICACIÓN EXPERIMENTAL

6.1 – Introducción

Antes de empezar las simulaciones se ha de contrastar resultados teóricos con resultados experimentales. Para obtener una mayor fiabilidad de los resultados obtenidos por Aspen se comparan algunos parámetros obtenidos experimentalmente por otros autores [8], [9].

6.2 – Resultados

Las Figuras 6.1 y 6.2 muestra los datos obtenidos por el simulador usando dos paquetes termodinámicos diferentes (RK-ASPEN y NTRL-RK), densidad y solubilidad respectivamente.

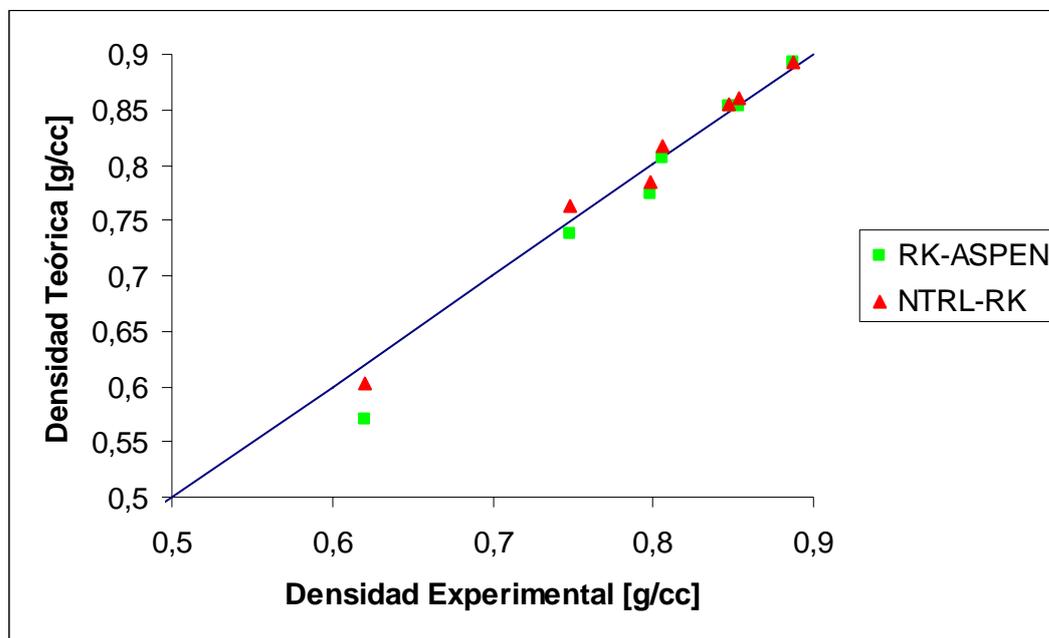


Figura 6.1- Densidad teórica y experimental



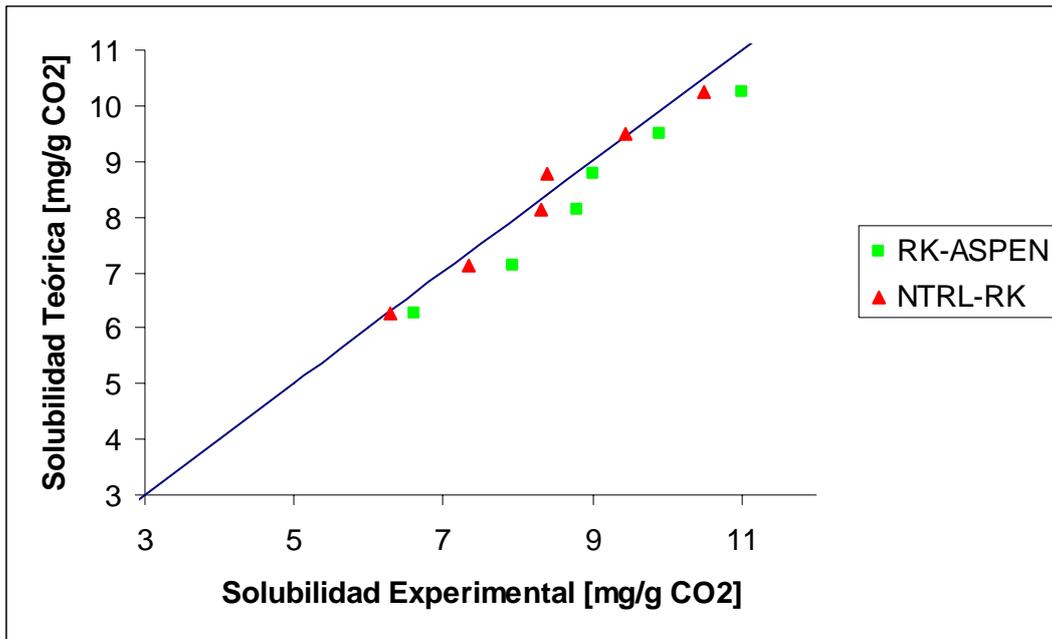


Figura 6.2 – Solubilidad teórica y experimental

Las Figuras 6.3 y 6.4 muestran los dos tipos de catalizadores, Pd/Al₂O₃ y Pd/C respectivamente.

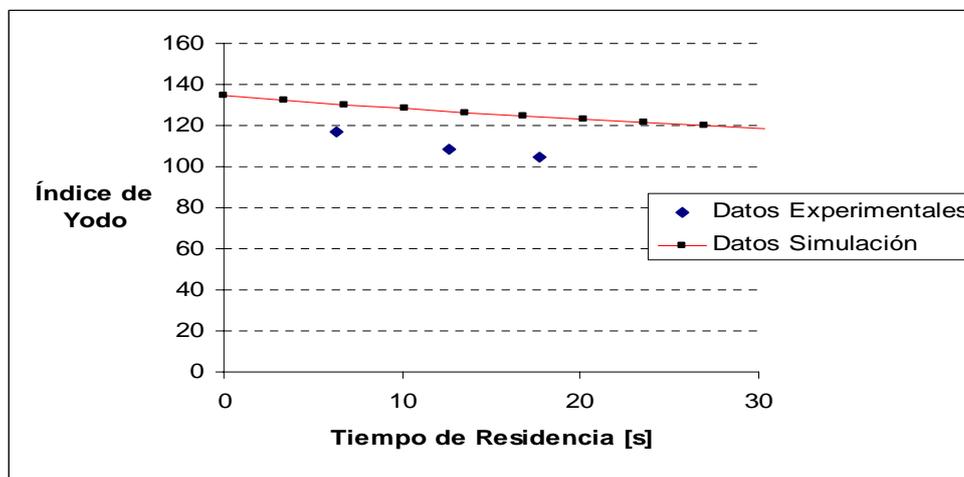


Figura 6.3 - Datos experimentales y simulados Pd/Al₂O₃ en DME



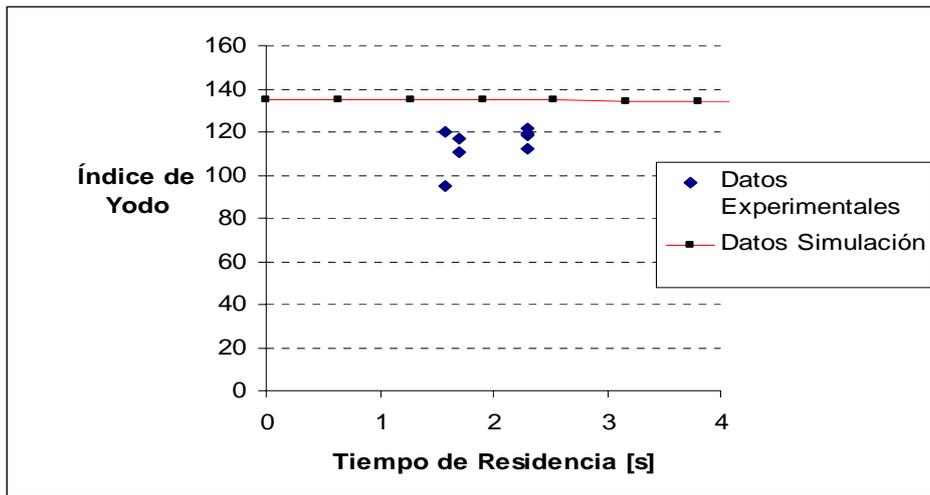


Figura 6.4 - Datos experimentales y simulados Pd/C en Propano

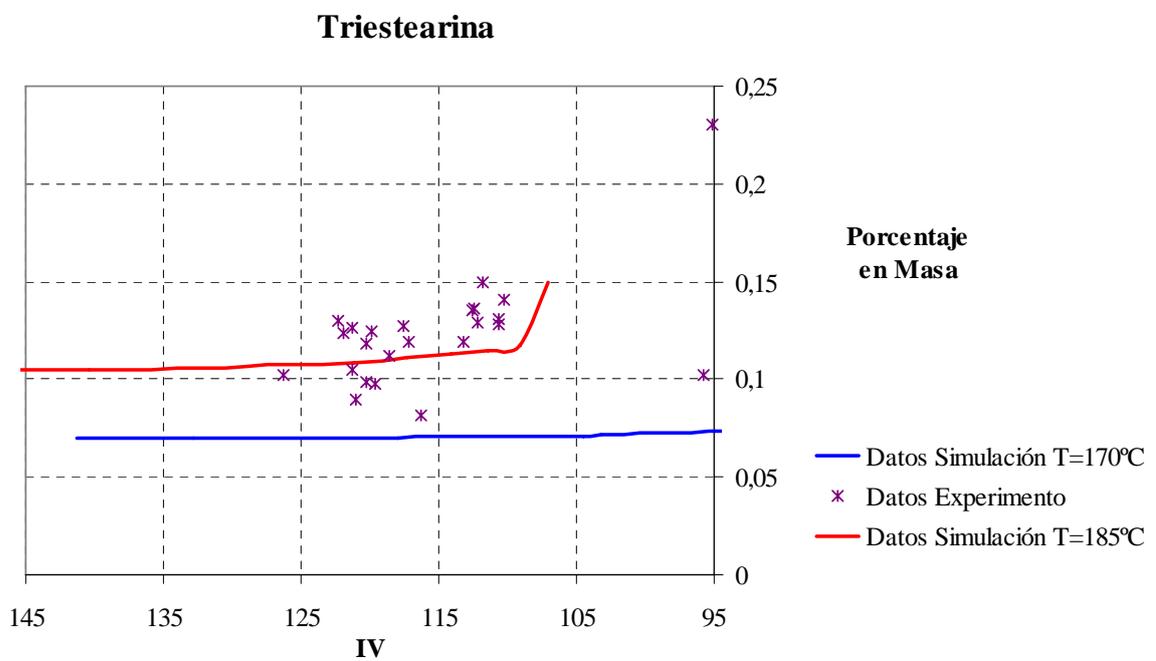


Figura 6.5 – Datos experimentales para la triestearina



Trilinoleína

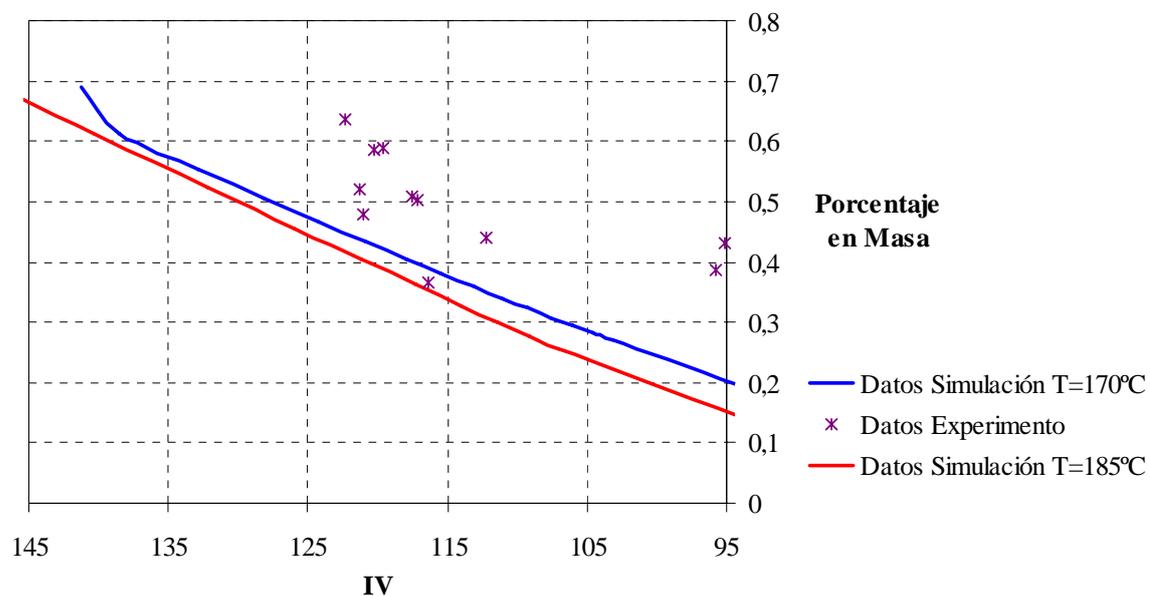


Figura 6.6 – Datos experimentales para la trilinoleína

Trielaidato

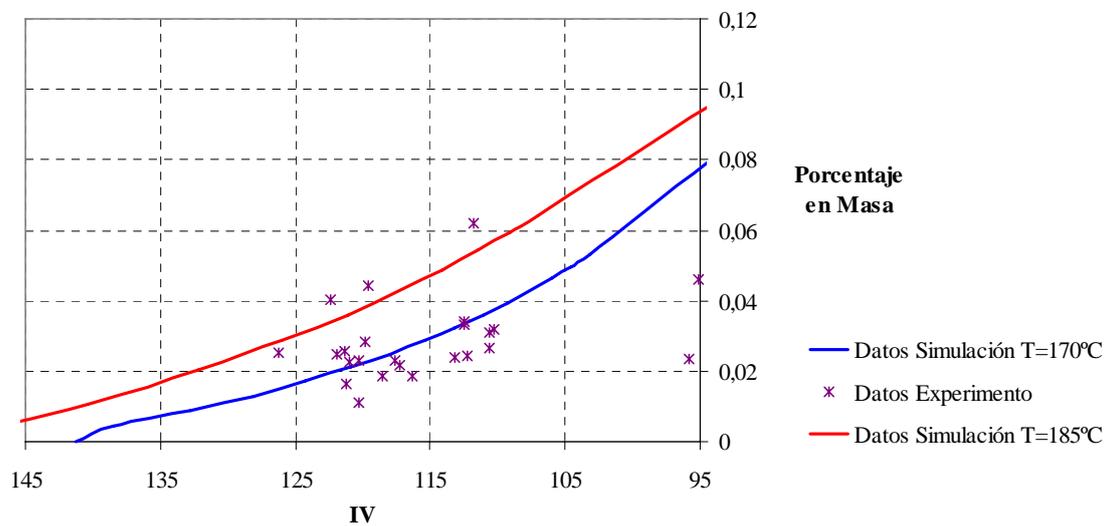


Figura 6.7 – Datos experimentales para el trielaidato



6.3 - Conclusión

Se observa que los resultados obtenidos por el simulador se acercan bastante a los resultados obtenidos experimentalmente. Es importante remarcar, que al principio, los datos experimentales no se acercaban a los teóricos, de manera que las constantes de las ecuaciones de estado encontradas por Aspen no eran válidas. La solución fue, ir variando las constantes de las diferentes ecuaciones de estado hasta que los valores se acercaran a los experimentales. Este método es muy usado en simulación. Cuando los datos proporcionados por el simulador son próximos a los experimentales la simulación es más fiable.

En la Figura 6.3 los puntos experimentales muestran claramente tres situaciones diferentes, mientras que en la Figura 6.4 para un mismo tiempo de residencia se obtienen diferentes índices de yodo, los datos experimentales tienen un error. No obstante, las diferencias entre los resultados experimentales y simulados no difieren en gran escala y mantienen el mismo orden de magnitud.





7 – SIMULACIÓN DEL CASO BASE

7.1 - Proceso sin Cosolvente

Las materias primas están en depósitos a temperatura y presión ambiental, excepto el hidrógeno, que se encuentra a 2 atm. A medida que se gasta hidrógeno la presión disminuye, esto nos indica que hemos de cambiar de botella. Si subimos un poco la presión el propano es líquido, al igual que el aceite. Se mezclan los dos líquidos. El siguiente paso es mezclar los fluidos, para ello se usa un absorbedor. El absorbedor trabaja a una presión de 20 atm. No todo el hidrógeno es absorbido por el líquido, hay un límite de solubilidad, con lo cual una pequeña parte se escapa por cabezas. A continuación se ha de llevar la mezcla a las condiciones supercríticas, para ello se usa una bomba de alta presión y un intercambiador de calor. Para verificar la existencia de una única fase se dispone de un separador flash que hará condensar el líquido que se pueda formar. El reactor opera a 170°C y 200 atm.

A la salida del reactor se coloca un primer separador flash para separar el hidrógeno de la mezcla, la presión se disminuye un poco, lo suficiente para bajar del punto crítico y condensar la mezcla propano-margarina. la temperatura ha de ser baja para que el propano sea líquido y no salga con el hidrógeno, que se recircula. Un segundo separador flash permite separar el propano del aceite ya hidrogenado, este flash se realiza a baja presión y a una temperatura a la cual el propano es vapor. El propano extraído se recicla.

Las condiciones de operación pueden variar dependiendo de la composición de las corrientes y de la cantidad. Los valores de las energías evidentemente variarán, el proceso no está optimizado pero da una idea aproximada de las necesidades a usar.



Se puede resumir el proceso en las siguientes fases:

1. **Mezcla de materias primeras**
2. **Llegar a las condiciones supercríticas**
3. **Reacción**
4. **Separaciones y recirculaciones**

La Tabla 7.1 resume el equipo necesario para llevar a término el proceso.

Tabla 7.1 - Equipo Necesario

Equipo	Número de Unidades
Reactor	1
Absorbedor	1
Separadores Flash	3
Bombas	2
Intercambiadores de Calor	9
Compresor	3

7.2 - Viabilidad de los servicios

En este apartado sólo se estudia si es posible llevar a término el proceso con los servicios disponibles y que flujo se requiere de ellos.

Se dispone de agua a 15°C tomada directamente de la red y de vapor de agua a 14 bar y a 2.8 bar.



Tabla 7.2 -Temperaturas de entrada y de salida de la mezcla de los equipos

Equipo	Nombre	Temperatura Entrada [°C]	Temperatura de Salida [°C]
Intercambiador	I-101	65,4	170
Intercambiador	I-102	27,1	50
Intercambiador	I-103	226	50
Intercambiador	I-104	133	50
Intercambiador	I-105	292	50
Separador Flash	F-101	169	40
Separador Flash	F-102	40	60
Reactor	R-101	170	170

Para que el servicio sea viable se ha de cumplir que la cantidad gastada por un tiempo determinado no sea muy grande, en caso contrario querría decir que el coste al usar el servicio es mayor. También se ha de tener en cuenta el diámetro de la tubería por donde circulará el fluido. Para el intercambiador I-101 la mezcla se ha de llevar hasta los 170°C (se puede usar vapor de agua a 14 bar o usar un aceite térmico). El aceite térmico requiere mayor coste en la instalación puesto que es inflamable y en caso de fuga puede ser peligroso, se evitará el uso. El resto de calentamientos I-102 y F-102 se llevan a cabo con vapor de agua a 2.8 bar, el incremento de temperatura es pequeño. Para enfriar se usa agua fría tomada directamente de la red, esta agua variará de temperatura en función del tiempo atmosférico, se ha tomado un valor aproximado medio de 15°C.



7.3 - Consumo y coste de los servicios

Tabla 7.3 - Consumo de los equipos

Tipo	Nombre	Consumo (Kw)
Intercambiador	H-101	101
Intercambiador	H-102	0,013
Intercambiador	H-103	-178
Intercambiador	H-104	-14
Intercambiador	H-105	-0,18
Separador Flash	F-101	-111
Separador Flash	F-102	110
Separador Flash	F-103	0
Reactor	R-101	-13
Absorbedor	A-101	0
Bomba	B-101	14,7
Bomba	B-102	0,2
Compresor	C-101	79
Compresor	C-102	5,5
Compresor	C-103	0,2

Se coge como convenio de signos el siguiente: para aportaciones de calor al equipo el valor será mayor que cero, y si se requiere refrigerar el signo será negativo. Los valores de los consumos de los equipos son el resultado de resolver los balances de materia y energía.

A continuación se observa el consumo de servicio que se requiere para intercambiar calor:



Tabla 7.4 - Consumo de servicios para calefacción y refrigeración

Equipo	Nombre	Tipo de Servicio	Consumo (Kg/s)
Intercambiador	H-101	Vapor Saturado 14 bar	0,05
Intercambiador	H-102	Vapor Saturado 2.8 bar	Casi Cero
Intercambiador	H-103	Agua a 15°C	1,23
Intercambiador	H-104	Agua a 15°C	0,11
Intercambiador	H-105	Agua a 15°C	0,0014
Separador Flash	F-101	Agua a 15°C	1,2
Separador Flash	F-102	Vapor Saturado 2.8 bar	0,051
Reactor	R-101	Agua a 15°C	0.01

El intercambiador H-102 necesita muy poco servicio debido a que el flujo de la corriente de hidrógeno (con un poco de propano), es muy pequeña y por lo tanto no requiere mucha energía, con lo cual se puede usar el revaporizado. De esta manera, el condensado a 14 bar se descomprime hasta 2.8 bar (obteniéndose vapor húmedo) y se usa una parte del calor latente para calentar la mezcla. Los consumos para refrigerar son valores aceptables y no se requiere para el proceso equipo de frío.

A continuación se procede a calcular el coste de los servicios. La Tabla 7.5 muestra el coste del agua y de la electricidad.

Tabla 7.5 - Coste de los Servicios

Servicio	Coste
Agua a 15°C [€/Kg]	0.01
Vapor 14 bar [€/Kg]	0.03
Vapor 2.8 bar [€/Kg]	0.02
Electricidad [€/kw·h]	0.22

El consumo anual del servicio multiplicado por el coste del servicio nos dará el gasto anual que se tiene, Tabla 7.6.



Tabla 7.6 - Coste Anual de Servicios

Tipo	Nombre	Consumo Anual [kg/año] o [kW/año]	Gasto Anual [€/año]
Intercambiador	H-101	812.648	2438
Intercambiador	H-102	175	0
Intercambiador	H-103	35.444.722	35.445
Intercambiador	H-104	3.218.435	3.218
Intercambiador	H-105	40446	40
Separador	H-101	3.467.7466	34.677
Separador	H-102	1.459.523	2.919
Bomba	B-101	118.214	4.729
Bomba	B-102	1.622	65
Compresor	C-101	629.892	25.196
Compresor	C-102	44.401	1.776
Compresor	C-103	1.582	63

Finalmente el coste total de los servicios es de 0.1 M €. En el Anexo I se detalla el dimensionado de los equipos para posteriormente hacer el cálculo del coste de adquisición según Ulrich [10].



7.4 – Coste de los equipos

Tabla 7.8 – Coste de los equipos.

Tipo	Nombre	C _P	F _M	F _P	F _{BM}		Coste \$(2004)
Intercambiadores							
Intercambiador	H-101	2000	1	1,4	4		8000
Intercambiador	H-103	2000	1	1,1	3		6000
Intercambiador	H-104	1500	1	1,1	3		4500
Intercambiador	Reactor	750	1	1,4	3		3150
Recipientes						F _P x F _M	
Separador Flash	F-101	4000	1	8	16	8	64000
Separador Flash	F-102	4000	1	1	4	1	16000
Separador Flash	F-103	4000	1	8	16	8	64000
Absorbedor	A-101	2000	1	2	5	2	10000
Bombas							
Bomba	B-101	10000	1	3,5	7		70000
Bomba	B-102	1500	1	1,2	3		4500
Compresores							
Compresor	C-101	50000	1		2,5		140000
Compresor	C-102	20000	1		2,5		51500
Compresor	C-103	1000	1		2,5		2800
Motores de los Compresores						C _{BM}	
Motor	MC-101	10000			1,5	15000	
Motor	MC-102	1000			1,5	1500	
Motor	MC-103	200			1,5	300	
Total							444.450
Coste año 2007 [€]							437.027

C_P: Coste base del equipo

F_M: Factor de material

F_P: Factor de presión

F_{BM}: Factor base de módulo

C_{BM}: Coste base del módulo

El factor de material depende del tipo de material, siendo mayor para una aleación de níquel y menor para un acero al carbono. El material escogido es el acero al carbono, ya que los productos no son corrosivos. El factor de presión penaliza el coste a presiones altas. El CEPI (es un índice que permite actualizar precios) de las gráficas es de 400, para hacer la conversión se ha cogido un valor de 440.





8 – ESTUDIO DEL PROCESO DE UNA MEZCLA DE COSOLVENTE Y SOLVENTE Y DE OTRA USANDO SÓLO CO₂ SUPERCRÍTICO

8.1 – Introducción

En este apartado se estudia la substitución del solvente por una mezcla solvente-cosolvente y otra diferente usando sólo dióxido de carbono.

Al introducir un cosolvente en el proceso la presión se reduce considerablemente respecto a usar sólo dióxido de carbono, pudiendo de esta manera alcanzar las condiciones supercríticas con mayor seguridad. Otra ventaja que presenta la adición de dióxido de carbono es que es mucho más seguro que el propano, así la mezcla solvente-cosolvente presentará un índice de incendio y explosión menor que el que presenta el proceso usando sólo propano. La problemática de usar cosolvente, es en primer lugar, decidir cuál escoger y, en segundo lugar, cómo separarlo, dónde y cómo mezclarlo. Existe una clara diferencia de volatilidades entre el propano y el hidrógeno, pero al sustituir el propano por una mezcla con dióxido de carbono, por ejemplo, ya no es tan fácil la separación, o tan económica. Se ha hecho un estudio sobre la mezcla solvente-cosolvente que mejor se adapta a la normativa y a nuestras necesidades [11]. El primer problema que se plantea es dónde, ¿en qué parte del diagrama de flujo hay que introducir la mezcla?

De los cosolventes estudiados por Pep Cama [11] se descarta el etanol ya que el grupo hidroxil es muy reactivo y es difícil predecir qué reacciones no deseadas pueden suceder.

El diagrama de flujo, se realizará usando hexano con CO₂. El hexano es más pesado que el propano y su separación será más sencilla, también será más fácil llegar a las condiciones supercríticas ya que la presión que se logra con el hexano es mucho más baja que con el propano.

En resumen el equipo necesario es el que muestra la Tabla 8.1.



Tabla 8.1 – Equipo Necesario

Equipo	Número de Unidades
Reactor	1
Absorbedor	1
Separadores Flash	3
Bombas	2
Intercambiadores de Calor	8
Válvulas	4
Compresores	3
Columna de Separación	1

8.2 - Viabilidad de los servicios

Tabla 8.2 – Temperaturas y consumos de los equipos

Nombre	Temperatura Entrada [°C]	Temperatura de Salida [°C]	Consumo [Kw]	Necesidad
C-101	25	150	4,1	Energía
C-102	20	200	0,4	Energía
C-103	100	110	11,7	Energía
F-102	169	100	-117,5	Enfriar
F-103	99	20	-330	Enfriar
H-101	79	170	155	Calentar
H-102	148	100	-36	Enfriar
H-103	200	25	-0,4	Enfriar
H-104	150	25	-6,5	Enfriar
H-105	110	25	-36,2	Enfriar
P-101	78	78	0,7	Energía
P-102	25	25	0,9	Energía
P-103	139	147	5,7	Energía
R-101	170	170	-0,9	Enfriar



A continuación se observa el consumo de servicio que se requiere para intercambiar calor:

Tabla 8.3 – Consumo de vapor y agua

Nombre	Nombre	Tipo de Servicio	Consumo (Kg/s)
Separador Flash	F-102	Agua a 15°C	0,40
Separador Flash	F-103	Agua a 15°C	1,13
Intercambiador	H-101	Vapor Saturado 2.8 bar	0,07
Intercambiador	H-102	Agua a 15°C	0,35
Intercambiador	H-103	Agua a 15°C	0,0039
Intercambiador	H-104	Agua a 15°C	0,062
Intercambiador	H-105	Agua a 15°C	0,35
Reactor	R-101	Agua a 15°C	0,14

También se requieren 0.15 kg/s de vapor de agua a 10 bar para la T-101.

Ningún equipo necesita una cantidad excesiva de servicio, y tampoco hace falta implantar un equipo de frío, ya que con el agua a 15°C es suficiente.

Tabla 8.4 - Coste Anual de Servicios

Tipo	Gasto Anual [€/año]
Agua 15°C	108.173
Vapor 2,8 bar	181
Vapor 14 bar	4.762
Electricidad	6.716
Total	119.834



El coste de los equipos se detalla en la Tabla 8.5:

Tabla 8.5 – Coste de los equipos

Tipo	Nombre	C _P	F _M	F _P	F _{BM}		Coste \$(2004)
Intercambiadores							
Intercambiador	H-101	2500	1	1,2	4		10000
Intercambiador	H-102	1500	1	1,2	4		6000
Intercambiador	H-105	2000	1	1,2	4		8000
Intercambiador	F-102	2000	1	1	3		6000
Intercambiador	F-103	2300	1	1	3		6900
Intercambiador	R-101	800	1	1,2	4		3200
Recipientes						F _P x F _M	
Recipiente	A-101	4000	1	5	10	5	40000
Recipiente	R-101	4000	1	5	10	5	40000
Recipiente	T-101	2000	1	1,5	4,5	1,5	9000
Recipiente	F-102	4000	1	5	10	5	40000
Recipiente	F-103	2000	1	1	4	1	8000
Recipiente	F-101	4000	1	5	10	5	40000
Bombas							
Bomba	P-101	4000	1	2,5	5,5		22000
Bomba	P-102	5000	1	2,3	5		25000
Bomba	P-103	10000	1	2,3	5		50000
Compresores							
Compresor	C-101	12000	1		2,5		30750
Compresor	C-102	10000	1		2,5		25300
Compresor	C-103	20000	1		2,5		53000
Motores de los Compresores						C _{BM}	
Motor	MC-101	500			1,5	750	
Motor	MC-102	200			1,5	300	
Motor	MC-103	2000			1,5	3000	
Total							423.150
Coste año 2007 [€]							418.919

8.3 – Estudio del proceso con sólo dióxido de carbono

Este estudio no estaba programado, puesto que la presión de la zona supercrítica se acerca a los 400 bar, es mucha presión comparada con la de los otros procesos. No obstante se ha querido comparar el estudio de la mezcla solvente-cosolvente con el caso que da las condiciones más extremas de presión y de temperatura. En este caso la separación es sencilla, después del reactor se descomprime la mezcla de manera que el hidrógeno y el dióxido de carbono salen por cabezas y el aceite por colas.



A continuación se muestran los resultados económicos:

Tabla 8.6 – Costes de los equipos

Tipo	Nombre	C _P	F _M	F _P	F _{BM}		Coste \$(2004)
Intercambiadores							
Intercambiador	H-101	1500	1	1,6	4		5940
Intercambiador	H-103	1000	1	1,1	3		2970
Intercambiador	H-104	1200	1	1,1	3		3564
Intercambiador	H-105	2500	1	1,1	3		7425
Intercambiador	Reactor	1500	1	1,6	4		5940
Recipientes						F _P x F _M	
Recipiente	F-101	4000	1	16	30	16	120000
Recipiente	F-102	2000	1	1,5	4	1,5	8000
Recipiente	A-101	4000	1	6	13	6	52000
Bombas							
Bomba	P-101	10000	1	4	8		80000
Bomba	P-102	5000	1	3	7		35000
Compresores							
Compresor	C-101	25000	1		2,5		65500
Compresor	C-102	10000	1		2,5		25750
Compresor	C-103	50000	1		2,5		132500
Motores de los Compresores						C _{BM}	
Motor	MC-101	2000			1,5	3000	
Motor	MC-102	500			1,5	750	
Motor	MC-103	5000			1,5	7500	
Total							550129
Coste año 2007 [€]							544.629
Coste de los servicios [€/año]							65.680

8.4 – Conclusión

El coste de los equipos es mayor que en los casos anteriores ya que se trabaja a alta presión y el factor de presión F_P incrementa los costes de los equipos considerablemente.





9 - ESTUDIO ECONÓMICO

9.1 – Introducción

En los Anexos G y H se han calculado los costes de los equipos, número de trabajadores necesarios, coste de materias primas, etc. En este apartado se pretende hacer una valoración económica que permita decidir que proceso es económicamente más rentable. La planta piloto produce para todos los casos 2000 Tm/año de producto el cual se vende inicialmente a 1.75 €/kg. El producto se vende a la industria alimenticia.

9.2 – Determinación de los costes

9.2.1 – Determinación de los costes de inversión

Para determinar la inversión inicial de la planta piloto para los tres casos en estudio (con cosolvente, sin cosolvente y con fracción de solvente cosolvente), se han hecho suposiciones y simplificaciones que afectan por igual a los tres casos, de manera que el resultado final no pretende ser un valor exacto de alta confianza, sino que intenta evaluar por igual los tres casos y decidir cuál es el mejor económicamente. Éstas simplificaciones y suposiciones son las siguientes:

- Se considera que el área de la nave dónde dará lugar el proceso es la misma para los tres casos.
- La producción es constante en el período estudiado.



9.3 – Resultados

Se considera que el precio de venta del producto es constante a lo largo del período estudiado 1,75 €/Kg. Con lo cual vamos a obtener unos ingresos brutos de 3.578.400 €/año por la venta del aceite hidrogenado. Los resultados se muestran en la Figura 9.1.

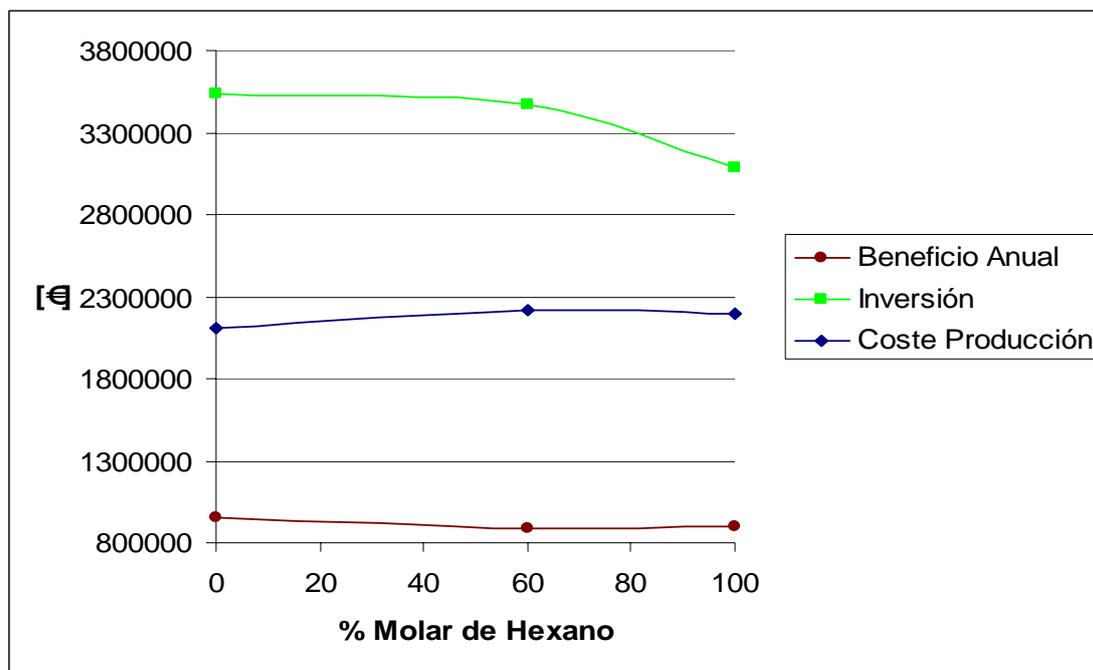


Figura 9.1 – Resumen Económico



9.4 - Selección del proyecto

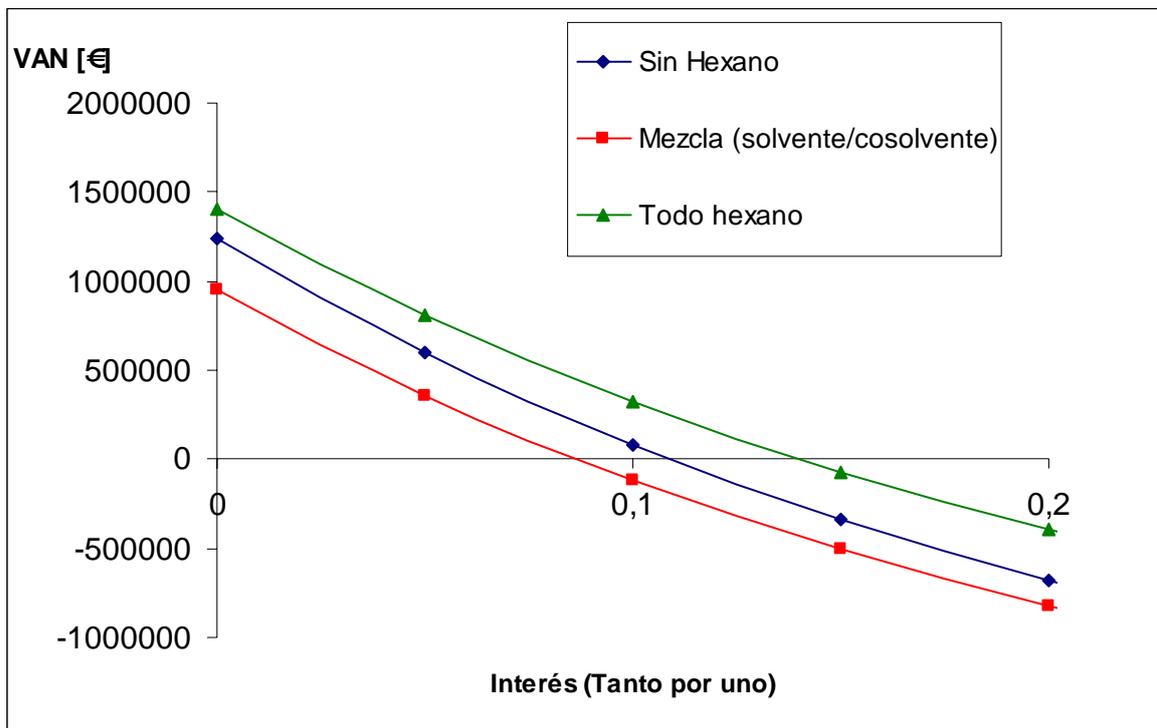


Figura 9.2 – VAN frente a interés

Tabla 9.1 – Tabla Resumen

PROYECTOS	Sin Cosolvente	Mezcla	Sin CO ₂
Valor actualizado Neto VAN* =	379.086,35 €	157.337,83 €	599.024,67 €
Tasa Interna de Retorno TIR =	10,92%	8,68%	13,99%

* Para un i del 7% y un periodo de retorno de 5 años.

i es la tasa de retorno.

Se creía que había una mezcla que optimizaba al máximo el beneficio, sin embargo, según la Figura 9.2 la mezcla es el caso más desfavorable económicamente.



9.5 – Conclusión

El proyecto que da una tasa de retorno más elevada es el caso sin CO₂, todo hexano. El caso más desfavorable es una mezcla solvente-cosolvente. Para un interés del 7% es más favorable el caso con todo hexano, ya que es el que ofrece mayores beneficios. Pero como se ve en apartado 10, el caso con sólo hexano es el que presenta un mayor índice DOW.



10 – CÁLCULO DEL ÍNDICE DOW

10.1 – Introducción

En este apartado se evaluará la seguridad del proceso de hidrogenación con y sin cosolvente, con la finalidad de poder demostrar la reducción en el riesgo que conlleva trabajar, en la hidrogenación de aceites vegetales, con fluidos como el CO₂, en lugar de otros más inflamables como el hexano o el propano.

El índice DOW de incendio y explosión [12] es una herramienta para la evaluación del potencial real de fuego, explosión y reactividad de las unidades del proceso y su contenido dentro de una planta química. El índice DOW estima la probabilidad de que se produzca un accidente. La aplicación del método permite cuantificar numéricamente los siguientes aspectos:

1. Un nivel de riesgo, que se establece mediante un valor numérico comprendido en un rango de valores de entre 1 y 200.
2. El área de exposición, identificada con un círculo de radio proporcional. El índice de incendio y explosión que normalmente se sitúa dentro del rango de 0-50 m. De esta manera se puede deducir el alcance de una explosión y si afecta a la propia industria o a las colindantes.
3. El máximo daño probable, evaluado como el coste económico del accidente debido a la pérdida de instalaciones. Se evalúa como una fracción del coste de las instalaciones afectadas por el área de exposición.
4. El número de días máximo probables de no disponibilidad, desde el momento del accidente hasta que se puede volver a producir.
5. El daño derivado por la pérdida de producción, como producto de los días de no disponibilidad de la planta por el valor perdido de la producción.



Se calculará el IIE (índice de incendio y explosión) para tres casos distintos, con únicamente dióxido de carbono, con una mezcla de solvente-cosolvente, y con sólo hexano.

10.2 - Resultados

Los resultados se muestran en la Tabla 10.1:

Tabla 10.1 - Índice de incendio y explosión

CASO	Composición				Parámetros Calculados				
	Hexano	CO ₂	H ₂	Aceite	FM	F1	F2	F3	IIE
A	95	0	1	4	14,1	1,8	3,5	6,2	88
B	0	95	1	4	1	1,3	3,6	4,7	3
C	58	37	1	4	8,8	1,8	3,75	6,8	60

Aunque se han omitido algunos valores para calcular el índice DOW comunes a los tres casos estudiados (debido a que no se tiene físicamente la planta), se demuestra claramente como el proceso con hexano puro es el que tiene un índice más alto, se debe a que el factor de material del hexano es de 16 (es un compuesto muy inflamable), mientras que el del dióxido de carbono es cero. Sin embargo es difícil cuantificar el riesgo que supone tener un proceso a 200 bar. Han de tenerse en cuenta otros riesgos, que aunque no se cuantifiquen numéricamente se describen en el apartado 11.

Se pretende cuantificar el daño causado por una posible explosión. Con el IIE ya calculado el procedimiento para calcularlo es el siguiente:

- 1- Cálculo del radio de exposición.
- 2- Cálculo del factor de daño.

El factor de daño representa los efectos totales del fuego, más los daños de explosión resultantes de la liberación de energía de un combustible o de una sustancia reactiva, causada por varios factores contribuyentes asociados con la Unidad de Proceso.



Los resultados del radio de exposición y del factor de daño se muestran en la Tabla 10.2.

Tabla 10.2 – Tabla resumen

%C₆ en moles	IIE	Radio exposición [m]	Área afectada [m²]	Factor de daño
0	3	2	13	0.1
60	68	17	907	0.2
100	87	22	1520	0.45

El caso con sólo hexano sería el más castigado en caso de explosión, un 45% de la instalación y un área total de 1520 m² se verían afectados. Los efectos podrían ser muy graves, ya que podría afectar a industrias vecinas en caso de accidente.





11 – SEGURIDAD EN OPERACIONES CON FLUIDOS SUPERCRÍTICOS

11.1 – Introducción

Muchas operaciones con fluidos supercríticos presentan problemas específicos que se han de tener en cuenta según Perrut [13]:

- 1- Problemas mecánicos: alta presión (ruptura, corrosión...)
- 2- Peligros termodinámicos (BLEVE, cavitación de la bomba...)
- 3- Peligros químicos (corrosión, productos, N₂O, cosolvente...)
- 4- Peligros biológicos (CO₂, cosolvente, bio-materiales...)
- 5- Peligros externos (fuego, fallada eléctrica, fallada del sistema de control...)

La seguridad se ha de tener en cuenta en todo momento: diseño de los equipos, edificio e instalaciones, operaciones, inspecciones, mantenimiento...

Pero la clave está en un buen equipo de profesionales, y que nunca caigan en “trampas”, entre las que se pueden destacar:

Nunca decir “sobra un tornillo”, una tuerca que no está en su sitio puede ser el indicio de un grave accidente.

Nunca modificar el equipo sin el consentimiento del fabricante y nunca introducir nuevos elementos sin experimentos previos.

Ser prudente después de la descompresión del recipiente, esperar algunos minutos antes de abrir la válvula de descompresión.



No obstruir respiraderos de los equipos.

Siempre se ha de pensar en qué pasaría si falla la electricidad, algún equipo, etc. En caso de fallada ningún peligro ha de ocurrir.

11.2 - Conclusión

La tecnología supercrítica es potencialmente peligrosa y no debe ser usada por principiantes, se ha de evitar el “home-designed & home-made” ya que el equipo seguramente no incorporará todo la seguridad requerida. Es extremadamente importante que los operadores sean entrenados por especialistas antes de trabajar con fluidos supercríticos. Un intercambio de información entre el fabricante y el usuario debe ser la llave para una operación fiable y segura.



12 – IMPACTO AMBIENTAL

12.1 - Características ambientales del proyecto

En la etapa de identificación de las características ambientales del proyecto se han de analizar los elementos que puedan interaccionar ambientalmente con el medio.

12.2 - Inventario de emisiones

Los instrumentos básicos para realizar un inventario de emisiones son: el diagrama de proceso y los balances de materia y energía. A continuación se muestra el inventario:

Emisiones atmosféricas: el proceso de hidrogenación de aceite de girasol en condiciones supercríticas evita emisiones contaminantes en comparación al procedimiento actual. Las posibles emisiones de gases serían pequeñas y sólo contendrían dióxido de carbono e hidrógeno. El CO₂ es un gas de efecto invernadero, pero en este proceso las emisiones a la atmósfera son mínimas ya que se recicla en su mayoría.

Aguas residuales: el proceso propuesto no consume agua, pero si se usa agua en la refrigeración y limpieza de los equipos.

Generación de residuos: en este proceso se intenta reciclar todas las corrientes, de manera que se minimiza la generación de residuos. No obstante, la planta genera residuos debidos a embalajes, residuos generados por los equipos, etc.

Puntos de ruido: Las bombas y compresores serán los principales puntos de ruido, pero el dicho ruido no superará los límites de la planta.



12.3 - Valoración de impactos

Para estudiar los posibles impactos sobre el medio ambiente de un proyecto, es necesario analizar por separado la fase de construcción, la fase de operación y fase de desmantelamiento. Este estudio por separado es debido a que las tres fases son muy diferentes. El presente proyecto sólo tiene en cuenta la fase de operación. Este proyecto tiene un impacto ambiental poco significativo para el medio ambiente, los productos y materias primas no son muy contaminantes, excepto el cosolvente, que merece un trato especial. Para las personas ya se han comentado los riesgos en el apartado anterior. La Tabla 12.1 muestra un resumen de los impactos asociados al proyecto y su valoración:

Tabla 12.1 - Resumen de la valoración de los impactos

Impacto sobre el medio	Valoración
Nivel de contaminantes atmosféricos	Nulo
Generación de residuos sólidos	Mínimo
Impacto por vertido de sólidos	Mínimo
Efectos sobre la salud por la emisión de contaminantes	Nulo
Efectos sobre la vegetación ubicada en la planta	Nulo
Efectos sobre la vegetación por emisión de contaminantes	Nulo
Efectos sobre la fauna ubicada en la planta	Nulo
Efectos sobre la fauna por emisión de contaminantes	Nulo
Impacto por emisión de gases de efecto invernadero (CO ₂)	Mínimo
Alteración del paisaje	Mínimo
Contaminación de los recursos hídricos	Mínimo
Uso de recursos hídricos	Mínimo
Ruido	Mínimo
Olores	Mínimo

El proceso supercrítico propuesto respeta más el medioambiente que el proceso discontinuo actual.



13 – CONCLUSIÓN FINAL

La tecnología supercrítica está en continuo estudio, principalmente por el aumento de solubilidad del solvente en estas condiciones de presión y temperatura. En particular la hidrogenación de grasas es un tema que cada vez preocupa más a la sociedad.

En este proyecto se ha hecho un estudio de la reacción de hidrogenación, para lograr el mínimo del isómero *trans*, y de esteárico, en condiciones supercríticas. La temperatura ha de ser baja para favorecer la formación de trioleína y no la de *trans*.

Desde un punto de vista químico, las velocidades de las reacciones aumentan gracias a la mejora de los fenómenos de transporte del hidrógeno hasta el catalizador que se produce con un solvente en estado supercrítico.

Otro aspecto importante a tener en cuenta es el medioambiente. La separación del solvente en estado supercrítico es sencilla y fácilmente reciclable, haciendo mínima la generación de residuos.

Al calcular el índice DOW se ha visto que el proceso usando únicamente solvente presenta un valor alto, y se ha propuesto el uso de CO₂ para disminuir el riesgo. Al introducir CO₂ la presión aumenta y hace que la inversión sea mayor. Se cree que hay una mezcla óptima entre solvente y cosolvente que tenga el equilibrio deseado entre economía y seguridad.

Entre los tres casos estudiados queda presente que el más económico no es el más seguro. Pero esto no tiene que ser un impedimento para llevar a cabo este proceso. Si la planta cumple la ley, la normativa y se toman todos los cuidados necesarios, no tiene por qué haber ningún accidente, y puede tener lugar el proceso de manera segura. Con lo cual el proceso usando sólo hexano será el que nos dé un beneficio más grande. Se ha visto que no hay una mezcla óptima con la que se pueda obtener un máximo beneficio, en contra de lo que se pensaba al iniciarse el proyecto.



En un futuro cercano será necesario que la industria de la alimentación ponga en funcionamiento nuevas tecnologías para reducir el contenido de *trans* de sus productos sin tener que alterar o modificarse su coste y para tal de cumplir con la legislación. En este proyecto queda demostrado que el proceso de hidrogenación de aceite usando tecnología supercrítica puede ser una opción a tener en cuenta a nivel industrial para sustituir el proceso convencional.



14 - AGRADECIMIENTOS

Agradezco la colaboración y ayuda del profesor Dr. F. Recasens que ha estado a mi lado en todo momento. También mis agradecimientos para los chicos y chicas del departamento que me han hecho reír cuando lo necesitaba.

A todos aquellos que me han apoyado siempre.





15 – BIBLIOGRAFÍA

- [1] REAL DECRETO 1011/1981, *Reglamentación técnico-sanitaria para la elaboración, circulación y comercio de grasas comestibles (animales, vegetales y anhidras), margarinas, minarinas y preparados grasos*. 10 Abril de 1981.
- [2] AJZENBERG N. *Información Tecnológica: Introducción a la hidrogenación de aceite y su implementación en un proceso supercrítico: caso del aceite de girasol*. Grasas y Aceites . Vol. 53. Fasc. 2 , 2002, p.229-238.
- [3] RAMÍREZ RANGEL E. *Contribution to the Study of Heterogeneous Catalytic Reactions in SCFs: Hydrogenation of Sunflower Oil in Pd Catalysts at Single-Phase Conditions*. Department of Chemical Engineering, Universitat Politècnica de Catalunya. December 2005.
- [4] Organización Mundial de la Salud. *Grasas y aceites en la nutrición humana*. Consulta FAO/OMS de expertos. (Estudio FAO Alimentación y Nutrición - 57) Roma, 1997.
- [5] Jerry W. King*, Russell I. Holliday, Gary R. List, and Janet M. Snyder. *Hydrogenation of vegetable Oils Using Mixtures of Supercritical Carbon Dioxide and Hydrogen* Food Quality and Safety Research Unit, NCAUR, ARS, USDA, Peoria, Illinois 61604 Paper no. J9724 in IAOC.S 78, 107-1 13 (February 2001).
- [6] BRUNNER G. *Gas Extraction*. Topics in Physical Chemistry vol 4. Steinkopff Darmstadt Springer New York. 1994.
- [7] Engelhard Corporation, *Fats and Oils Manual*, Engelhard Corporation, Iselin, NJ (1992).



- [8] Antonio de Lucas, Ignacio Gracia, Jesusa Rincón, and María Teresa García. *Solubility Determination and Model Prediction of Olive Husk Oil in Supercritical Carbon Dioxide and Cosolvents*. American Chemical Society. Published on Web 06/09/2007.
- [9] A. Santana, M.A. Larrayoz, E. Ramírez, J. Nistal, F. Recasens . *Sunflower oil hydrogenation on Pd in supercritical solvents: Kinetics and selectivities*. J. of Supercritical Fluids 41 (2007) 391–403 403.
- [10] ULRICH, GAEL D., *A guide to chemical engineering process design and economics*. New York: Wiley 1984.
- [11] PEP CAMA, *Selecció d'un co-solvent per a la hidrogenació d'olis vegetals en CO2 supercrític: millora de la seguretat del procés*. Octubre 2006.
- [12] DOW CHEMICAL, *Fire & Explosion Index Hazard Clasification Guide*. Midland, Michigan: 1980 Fifth Edition.
- [13] PERRUT M, *Safety in supercritical fluid operations*. CHAMPIGNEULLES.

