

RESUM

L'objectiu d'aquest projecte ha estat realitzar un estudi del procés d'hidrogenació d'oli de gira-sol utilitzant un fluid supercrític com a solvent. S'ha intentat trobar les condicions òptimes per minimitzar el percentatge d'àcid gras trans del producte tenint en compte les restriccions que imposarà la llei sobre els greixos hidrogenats.

Aquest projecte té dues parts ben diferenciades:

- 1- Part experimental i estudi de la cinètica del procés d'hidrogenació d'oli de gira-sol amb solvent supercrític.
- 2- Simulació i disseny d'una planta d'hidrogenació d'oli amb solvent supercrític a nivell industrial amb capacitat de 1000 tones l'any.

Pel que fa la primera part, la modelització cinètica del procés s'ha realitzat a partir dels resultats obtinguts experimentalment a la planta pilot d'hidrogenació del laboratori del departament d'Enginyeria Química de la ETSEIB.

Respecte la segona part, la simulació del procés (especialment la del reactor) s'ha efectuat en base a les dades proporcionades per la bibliografia i amb l'ajuda del simulador comercial Hysys.

Després d'analitzar els resultats obtinguts s'arriba a la conclusió que el procés d'hidrogenació supercrític presenta avantatges importants respecte al convencional. Per exemple, el fluid supercrític és reutilitzable i per tant evita emissions contaminants, sent d'aquesta manera el procés proposat recomanable des del punt de vista ecològic. A més a més pel que fa referència al percentatge d'àcid elàidic (trans) dins el producte final és menor en el cas supercrític.

Finalment, després de fer un estudi econòmic de la planta industrial d'hidrogenació supercrítica queda demostrada també la viabilitat econòmica del procés.





SUMARI

RESUM	1
SUMARI	3
1- GLOSSARI	7
2- INTRODUCCIÓ	11
2.1- Presentació i motivació del projecte	11
2.2- Objectiu del projecte	11
2.3- Abast del projecte	12
3- LES MARGARINES	13
3.1- Introducció	13
3.2- Definició i denominació	13
3.3- Composició i aspecte nutricional	14
3.4- Els àcids grassos trans	14
3.4.1- Introducció	14
3.4.2- Efectes dels isòmers trans	15
3.4.3- Legislació	16
3.5- Fabricació de margarina pel procés convencional	17
3.5.1- Característiques cinètiques de la hidrogenació de l'oli de gira-sol	17
3.5.2- El reactor	18
3.5.3- El catalitzador	19
3.6- Fabricació de margarina per un procés supercrític	20
3.6.1- La hidrogenació en solvent supercrític	20
3.6.2- Avantatges de la hidrogenació en solvent supercrític	22
4- PART EXPERIMENTAL	23
4.1- Introducció	23
4.2- Procés d'hidrogenació al laboratori	23
4.2.1- Matèries primes, catalitzador	23
4.2.2- Variables considerades alhora de realitzar els experiments	24
4.2.3- Dispositiu experimental. Funcionament	25
4.2.4- Procés seguit per analitzar les mostres	25



4.2.5- Mètodes analítics per analitzar les mostres.....	26
4.2.6- Ordre de reacció i etapa determinant.....	27
5. MODELITZACIÓ CINÈTICA	29
5.1- Introducció.....	29
5.2- Obtenció del model cinètic.....	29
5.2.1- Introducció.....	29
5.2.2- Model 1. Explicació del procés de modelització.....	31
5.2.3- Model 2.....	33
5.2.4- Model 3.....	35
5.3-Elecció del model cinètic.....	35
6. ELECCIÓ DEL REACTOR	39
6.1- Introducció.....	39
6.2- Comparació entre un reactor CSTR isotèrmic i un PF isotèrmic.....	41
6.3- Comparació entre un reactor CSTR adiabàtic i un PF adiabàtic.....	43
6.4- Comparació entre un reactor CSTR isotèrmic i un adiabàtic.....	45
6.5- Comparació entre un reactor PF isotèrmic i un adiabàtic.....	46
6.6- Condicions òptimes hidrogenació d'oli per a elaborar margarina.....	47
6.6.1- Tipus de reactor.....	47
6.6.2- Temperatura.....	48
6.6.3- Percentatge d'hidrogen.....	48
6.6.4- Condicions de treball.....	49
6.6.5- Composició de la margarina obtinguda.....	50
7- ESTIMACIÓ DE PROPIETATS TERMODINÀMIQUES	51
7.1- Introducció.....	51
7.2- Càlculs.....	52
7.2.1- Càlcul dels punts d'ebullició normals dels triglicèrids.....	52
7.2.2- Càlcul de les temperatures crítiques dels triglicèrids.....	52
7.2.3- Càlcul de les pressions crítiques dels triglicèrids.....	53
7.2.4- Càlcul dels volums crítics dels triglicèrids.....	53
7.2.5- Càlcul dels factors accèntrics dels triglicèrids.....	53
7.2.6- Càlcul dels factors de compressibilitat crítics dels triglicèrids.....	54
7.2.7- Càlcul de la temperatura crítica de l'oli de gira-sol.....	55



7.2.7.1- Mètode de Li.....	55
7.2.7.2- Mètode de Chueh & Prausnitz.....	55
7.2.8- Càlcul del volum crític de l'oli de gira-sol.....	56
7.2.9- Càlcul de la pressió crítica de l'oli de gira-sol.....	56
8- CONDICIONS DE FASE ÚNICA AL REACTOR.....	57
8.1- Introducció.....	57
8.2- Entrada al reactor.....	58
8.3- Sortida del reactor.....	58
8.4- Altres diagrames.....	59
8.5- Anàlisi dels resultats.....	59
9- SIMULACIÓ DEL PROCÉS.....	61
9.1- Introducció.....	61
9.2- Simulació.....	61
9.2.1- Introducció.....	61
9.2.2- Realització de la simulació.....	62
10- DISSENY DEL REACTOR.....	67
10.1- Introducció.....	67
10.2- Reactor tubular isotèrmic.....	68
10.3- Resultats.....	71
10.4- Disseny.....	73
11- DISSENY DE LA RESTA D'EQUIPS.....	75
11.1- Introducció.....	75
11.2- Disseny dels intercanviadors de calor.....	76
11.2.1- Intercanviador E-501.....	77
11.2.2- Intercanviador E-502.....	77
11.2.3- Intercanviador E-503.....	78
11.2.4- Intercanviador E-504.....	78
11.2.5- Intercanviador E-505.....	79
11.3- Disseny dels dipòsits i separadors flash.....	79
11.4- Disseny de les bombes.....	81
11.5- Disseny dels compressors.....	82
11.6- Disseny del mesclador estàtic.....	83



11.6.1- Disseny segons les necessitats de mescla.....	83
11.6.2- Disseny segons les necessitats d'intercanvi de calor.....	84
11.7- Serveis auxiliars.....	85
12- CONTROL DE LA PLANTA.....	87
12.1- Introducció.....	87
12.2- Explicació.....	87
13- SEGURETAT EN EL PROCÉS.....	89
13.1- Introducció.....	89
13.2- Caracterització del risc en les substàncies del procés.....	89
13.2.1- Hidrogen.....	89
13.2.2- Dimetil èter.....	90
13.3- Reducció del risc en els equips.....	91
13.3.1- Bombes.....	91
13.3.2- Intercanviadors de calor.....	91
13.3.3- Recipients.....	91
13.4- Índex DOW de la planta.....	92
14- AVALUACIÓ MEDI AMBIENTAL.....	93
14.1- Introducció.....	93
14.2- Característiques ambientals del projecte.....	93
14.2.1- Inventari d'emissions.....	93
14.3- Valoració d'impactes.....	94
15- ESTUDI ECONÒMIC: PRESSUPOST.....	97
15.1- Introducció.....	94
15.2- Resultats.....	94
15.2.1- Ingressos per vendes.....	97
15.2.2- Pressupost del cost de producció.....	98
15.2.3- Període de retorn i valor actualitzat net (VAN).....	98
15.3- Conclusió.....	99
CONCLUSIONS.....	100
AGRAÏMENTS.....	102
BIBLIOGRAFIA.....	103



1- GLOSSARI

<i>Símbol</i>	<i>Significat</i>	<i>Unitats SI</i>
a	Paràmetre de l'equació de Peng-Robinson	-
A	Àrea d'intercanvi	m ²
A _{0i}	Coefficient pre-exponencial de la reacció i	-
A _m	Secció de cargols	m ²
A _s	Àrea de pas del fluid	m ²
b	Paràmetre de l'equació de Peng-Robinson	-
B	Diàmetre interior de la brida	m
C _l	Capacitat calorífica màssica de l'aigua líquida	J·kg ⁻¹ ·°C ⁻¹
C _p	Capacitat calorífica molar	J·mol ⁻¹ ·°C ⁻¹
C _{pi}	Capacitat calorífica molar del component i	J·mol ⁻¹ ·°C ⁻¹
C _s	Capacitat calorífica màssica del catalitzador	J·kg ⁻¹ ·°C ⁻¹
C _x	Composició del component x	mol·m ⁻³
C _{x0}	Concentració inicial del component x	mol·m ⁻³
d _e	Diàmetre equivalent	m
d _p	Diàmetre de la partícula de catalitzador	m
D	Funció objectiu	-
D _b	Diàmetre del feix de tubs	m
D _{ext}	Diàmetre exterior dels tubs	m
D _{int}	Diàmetre interior dels tubs	m
D _s	Diàmetre de la carcassa	m
E	Eficiència de la junta	-
E _{ai}	Energia d'activació de la reacció i	J·mol ⁻¹
F	Constant de la fórmula J.3	-
F ₁	Factor de riscos generals del procés	-
F ₂	Factor de riscos especials del procés	-
F ₃	Factor de risc de la unitat	-
F _T	Factor corrector de la mitjana logarítmica de temperatures	-
F _x	Flux molar del component x	mol·s ⁻¹
G	Diàmetre mitjà de la junta	m
\dot{G}	Velocitat màssica	kg·s ⁻¹ ·m ⁻²
h _d	Distància entre la circumferència de cargols i la força F _d	m
h _f	Factor de Fouling	m ² ·°C·W ⁻¹
h _g	Distància entre la circumferència de cargols i la força F _g	m
h _i	Coefficient de pel·lícula intern	m ² ·°C·W ⁻¹



h_s	Coefficient de pel·lícula extern	$m^2 \cdot ^\circ C \cdot W^{-1}$
h_t	Distància entre la circumferència de cargols i la força F_t	m
H	Força total a la brida	N
H_d	Força de pressió dins la brida	N
H_g	Força de reacció de la junta	N
H_t	Força de pressió a la cara de la brida	N
IIE	Índex DOW d'incendi i explosió	-
IV_0	Índex de iode inicial	-
IV_f	Índex de iode final	-
j_f	Factor de fricció	-
j_h	Factor de transferència de calor	-
k_f	Conductivitat tèrmica del fluid	$W \cdot m^{-1} \cdot ^\circ C^{-1}$
k_i	Constant cinètica de la reacció i	-
k_{ij}	Paràmetre d'interacció	-
$k_{i,T}$	Constant cinètica de la reacció i a la temperatura T	-
k_w	Conductivitat tèrmica del material	$W \cdot m^{-1} \cdot ^\circ C^{-1}$
l_b	Espai entre baffles	m
L	Longitud dels tubs	m
m	Factor de junta	-
m_{fresca}	Massa nova	kg
\dot{m}_l	Cabal d'aigua	$kg \cdot s^{-1}$
$m_{necessària}$	Massa necessària pel procés	kg
M	Massa molecular	$g \cdot mol^{-1}$
M_d	Moment de la força H_d	N·m
M_g	Moment de la força H_g	N·m
M_t	Moment de la força H_t	N·m
M_{tot}	Moment total	N·m
MF	Factor de material	-
N_t	Nombre de tubs	-
p_t	Distància entre tubs (tub pitch)	m
P	Pressió	Pa, bar
P_c	Pressió crítica	Pa, bar
P_{ci}	Pressió crítica del component i	Pa, bar
P_{cT}	Pressió crítica de la mescla	Pa, bar
P_{vpr}	Pressió de vapor	Pa, bar
PM_i	Pes atòmic del component i	$g \cdot mol^{-1}$
Pr	Nombre de Prandtl	-



\dot{q}	Flux energètic	W
Q	Cabal volumètric	$\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$
Q'	Cabal màssic	$\text{kg} \cdot \text{s}^{-1}$
r_x	Velocitat de reacció del component x	$\text{mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{kg}_{\text{cat.}}^{-1}$
r	Radi de la carcassa	m
R	Constant universal dels gasos	$8,31 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
Re	Nombre de Reynolds	-
S	Esforç admissible del material	Pa, bar
S_H	Esforç longitudinal	$\text{N} \cdot \text{m}^{-2}$
S_R	Esforç radial	$\text{N} \cdot \text{m}^{-2}$
S_T	Esforç tangencial	$\text{N} \cdot \text{m}^{-2}$
t	Gruix de la carcassa	m
T	Temperatura	$^{\circ}\text{K}$, $^{\circ}\text{C}$
T_b	Temperatura d'ebullició	$^{\circ}\text{K}$, $^{\circ}\text{C}$
T_c	Temperatura crítica	$^{\circ}\text{K}$, $^{\circ}\text{C}$
T_{e0}	Temperatura inicial del fluid fred	$^{\circ}\text{K}$, $^{\circ}\text{C}$
T_{ci}	Temperatura crítica del component i	$^{\circ}\text{K}$, $^{\circ}\text{C}$
T_{cf}	Temperatura final del fluid fred	$^{\circ}\text{K}$, $^{\circ}\text{C}$
T_{cT}	Temperatura crítica de la mescla	$^{\circ}\text{K}$, $^{\circ}\text{C}$
T_{h0}	Temperatura inicial del fluid calent	$^{\circ}\text{K}$, $^{\circ}\text{C}$
T_{hf}	Temperatura final del fluid calent	$^{\circ}\text{K}$, $^{\circ}\text{C}$
T_r	Temperatura reduïda	-
T_{ri}	Temperatura reduïda del component i	-
T_w	Temperatura de la paret	$^{\circ}\text{K}$, $^{\circ}\text{C}$
u_0	Velocitat superficial	$\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$
U	Coefficient global de calor	$\text{W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot ^{\circ}\text{C}^{-1}$
v	Volum específic	$\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$
V	Volum de l'equip	m^3
V_c	Volum crític	$\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$
V_{ci}	Volum crític del component i	$\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$
V_{cT}	Volum crític de la mescla	$\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$
V_i	Cabal volumètric de la corrent i	$\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$
V_{tubs}	Volum dels tubs	m^3
W	Massa de catalitzador	$\text{kg}_{\text{cat.}}$
\bar{x}	Mitjana de cabals volumètrics	-
y_j	Fracció molar del component j	-
Z_c	Factor de compressibilitat crític	-



δ_T	Factor de la fórmula E.12	-
δ_V	Factor de la fórmula E.16	-
Δ_b	Contribució de cada grup de la molècula pel càlcul de T_b	-
Δ_p	Contribució de cada grup de la molècula pel càlcul de P_c	-
Δ_T	Contribució de cada grup de la molècula pel càlcul de T_c	-
Δ_v	Contribució de cada grup de la molècula pel càlcul de V_c	-
ΔC_p	Increment de la capacitat calorífica per discrepància	$J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$
ΔH_{vap}	Entalpia de vaporització	$J \cdot kg^{-1}$
ΔH_x	Calor d'hidrogenació del component x	$J \cdot mol^{-1}$
ΔP	Pèrdues de càrrega	Pa, bar
ΔT_m	Increment de temperatura logarítmic	$^{\circ}C$
ε	Porositat	-
ϕ_j	Factor de la fórmula E.9	-
v_{ij}	Paràmetre d'interacció	-
μ	Viscositat	Pa·s
μ_w	Viscositat a la temperatura de la paret	Pa·s
θ	Fracció superficial	-
θ_j	Fracció superficial del component j	-
ρ_B	Densitat del llit	$kg \cdot m^{-3}$
ρ_g	Densitat del gas	$kg \cdot m^{-3}$
σ	Desviació Standard	-
τ	Temps espacial	s
τ_{ij}	Paràmetre d'interacció	-
ω	Factor accèntric	-
ω_j	Factor accèntric del component j	-
ψ_T	Factor de la fórmula E.13	-
ψ_V	Factor de la fórmula E.17	-



2- INTRODUCCIÓ

2.1- Presentació i motivació del projecte

La hidrogenació a la indústria dels greixos i olis és una pràctica corrent que busca millorar l'estabilitat química del producte final per a prevenir la seva oxidació i augmentar la seva utilitat, convertint-lo en una matèria prima semi-sòlida per a posteriors aplicacions industrials que requereixen propietats plàstiques específiques com és la fabricació de margarines, greixos comestibles, greixos per a pastisseria, etc.

La producció específica de margarines i greixos és una de les principals activitats de la indústria alimentària. Els principals ingredients utilitzats en l'elaboració de les margarines són els olis vegetals i tot i que els procés tecnològic és antic segueix sent un tema important d'investigació, no només pel catalitzador utilitzat sinó també per les condicions de reacció utilitzades. El creixent interès pel procés d'hidrogenació s'ha generat a partir de les noves normatives europees en matèria alimentària, les quals exigeixen una baixa quantitat d'isòmers trans - insaturats.

Al Departament d'Enginyeria Química de l'ETSEIB s'està estudiant la hidrogenació contínua d'oli de gira-sol en fase vapor i fluid supercrític. Realitzar la hidrogenació sota aquestes condicions pot aportar millores importants al procés convencional i facilitar d'aquesta manera el compliment de les noves normatives.

2.2- Objectiu del projecte

L'objectiu del projecte és realitzar un estudi del procés d'hidrogenació d'oli de gira-sol utilitzant un fluid supercrític com a solvent. La tecnologia supercrítica presenta l'avantatge de ser una tecnologia neta, fet que la converteix en objecte d'estudi i interès científic.

Aquest projecte té dues parts ben diferenciades:



1- Part experimental i estudi de la cinètica del procés d'hidrogenació d'oli amb solvent supercrític.

2- Simulació i disseny d'una planta d'hidrogenació d'oli amb solvent supercrític a nivell industrial.

La primera part consisteix en la realització de proves d'hidrogenació d'oli de gira-sol a la planta pilot d'hidrogenació supercrítica del departament d'Enginyeria Química de l'ETSEIB (Escola Tècnica Superior d'Enginyers Industrials de Barcelona). A partir de la interpretació dels resultats d'aquestes proves s'ha realitzat la modelització cinètica del procés.

La segona part consisteix en la simulació d'una planta d'hidrogenació d'oli de gira-sol en condicions supercrítiques, en el disseny i el càlcul dels equips que la constitueixen fent especial menció al reactor i al control dels equips i finalment en l'estudi de viabilitat econòmica de la planta.

Mitjançant aquestes dues parts es pretén determinar les avantatges i inconvenients del procés supercrític respecte el procés convencional d'hidrogenació d'oli.

2.3- Abast del projecte

L'abast d'aquest projecte és l'estudi de les condicions òptimes per a realitzar la hidrogenació d'oli de gira-sol amb solvent supercrític, la projecció d'aquest procés a nivell industrial i l'estudi de la viabilitat econòmica del mateix.



3- LES MARGARINES

3.1- Introducció

La producció de margarina i greix és important dins la indústria alimentària perquè tant un com l'altre són productes necessaris per l'elaboració de gelats, cremes de pastisseria, patates fregides, etc.

Per a elaborar margarina és necessari que els olis vegetals es sotmetin a un procés d'hidrogenació. Tot i que el procés tecnològic és antic, segueix sent un tema important per a investigar, no només pel catalitzador, sinó també per les condicions de reacció.

A més a més, el mercat exigeix margarines amb poc contingut de trans-insaturats, fet que ha obligat a desenvolupar treballs d'investigació sobre sistemes catalítics més selectius per a baixar la quantitat d'aquest tipus d'isòmers.

En aquest projecte estudiem la hidrogenació sota condicions supercrítiques de l'oli de gira-sol, per tant creiem convenient conèixer les característiques i aspectes més importants del principal producte que s'obté a partir d'aquest procés, la margarina.

3.2- Definició i denominació

La margarina és una emulsió sòlida i extensible del tipus "aigua en oli". S'obté mitjançant procediments industrials a partir d'olis i greixos d'origen vegetal (margarina 100% vegetal) o bé a partir de greixos d'origen animal i vegetal mesclats (margarina mixta).

Segons la legislació vigent només es pot denominar margarina aquella que tingui entre un 80 i un 90% de greix.



3.3- Composició i aspecte nutricional

Els ingredients principals de la margarina són els greixos, els emulgent, la sal, els conservants, les vitamines pròpies de la matèria prima, les vitamines afegides i altres ingredients addicionals.

Els olis vegetals que s'utilitzen com a matèria prima per a elaborar margarina contenen àcids grassos saturats, com l'esteàric, i àcids grassos insaturats, com l'oleic o el linoleic. Aquest últim és un àcid gras essencial perquè el nostre organisme el necessita i no el pot sintetitzar, per tant és necessari incloure'l a la nostra dieta. Els àcids grassos insaturats són més saludables per a l'organisme que els saturats, que es consideren perjudicials.

Malauradament el procés d'hidrogenació que pateixen les margarines causa una pèrdua nutritiva respecte a la matèria prima, ja que es perden àcids grassos essencials, com el linoleic, i es formen els àcids trans (àcid elàidic), que són menys saludables i del tot prescindibles. En resum, la margarina no té les mateixes característiques ni composició lipídica que l'oli o el greix vegetal del qual parteix. La hidrogenació d'aquests greixos vegetals produeix un greix amb característiques diferents. Aquest procés d'hidrogenació es realitza industrialment per a aconseguir que les margarines siguin greixos plàstics en estat sòlid, extensibles, fàcilment untables i estables davant l'oxidació.

A l'apartat A.5 de l'annex A del projecte trobem un estudi comparatiu d'algunes margarines existents al mercat.

3.4- Els àcids grassos trans

3.4.1- Introducció

Els olis i greixos comestibles es componen principalment de triglicèrids, que són esters formats per 3 àcids grassos monocarboxílics i glicerol.



Els àcids grassos presenten isomeria. Els àcids grassos saturats tenen només els isòmers que resulten de ramificacions de la cadena. Aquest tipus d'isòmers són poc comuns en els olis i greixos. En canvi, els àcids grassos insaturats presenten dos tipus d'isomeria: de posició i geomètrica. Els isòmers de posició es refereixen a la posició del doble enllaç dins la cadena. Normalment es troba en els carbonis 9, 12 o 15. La isomeria geomètrica correspon a la posició dels grups funcionals respecte al doble enllaç. Existeixen isòmers tipus cis i tipus trans. (figura 3.1). En el cas dels isòmers trans el doble enllaç bloqueja la rotació de la molècula.

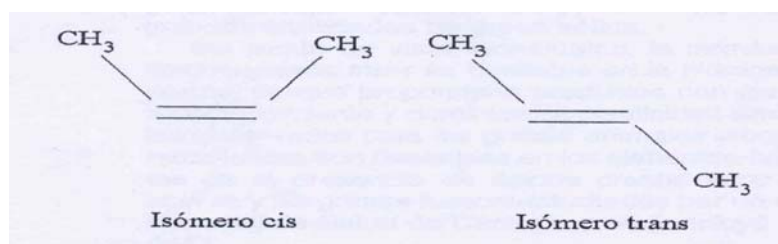


Figura 3.1- Esquema dels isòmers cis i els isòmers trans

A la natura els àcids grassos presenten normalment la forma cis. Així doncs, els isòmers trans són pràcticament inexistents en els olis i greixos d'origen vegetal que no estan refinats. Aquests isòmers trans es creen durant les reaccions químiques, com per exemple l'oxidació que intervé durant l'extracció de l'oli, el refinat, l'emmagatzematge o la hidrogenació.

Els isòmers trans tenen punts de fusió més alts que els cis. Aquesta característica fa que els isòmers trans alterin l'estabilitat tèrmica de les estructures cristal·lines i també la textura dels productes.

3.4.2- Efectes dels isòmers trans

Les conseqüències per a la salut de la ingestió d'àcids grassos trans no estan clarament definides a la literatura. Tot i així, s'han realitzat molts estudis sobre el tema i hi ha força publicacions que evidencien una creixent preocupació per part d'algunes organitzacions i persones relacionades amb la salut humana i l'alimentació.



Els efectes de la presència d'àcids grassos trans en els olis i greixos van ser estudiats per un Comitè Especial de Salut de Canadà, i es va concloure que [1][2][3]:

- Augmenten els símptomes de deficiència d'àcids grassos essencials.
- Tenen propietats semblants a les dels àcids grassos saturats (com les propietats arterogèniques).
- Poden augmentar el pes dels ronyons i el nivell de lípids al fetge. Disminueixen el contingut d'àcid araquidònic.
- Són fàcilment absorbits i metabolitzats.

Altres estudis realitzats són explicats a l'apartat A.6.2 de l'annex A del projecte.

3.4.3- Legislació

Des de l'any 1957 diversos investigadors científics han estat intentant informar a la comunitat mèdica i als consumidors en general del potencial risc derivat d'una alta concentració a la nostra dieta d'aquest tipus de greixos.

A EEUU moltes associacions estan pressionant a la FDA (Foods and Drug Administration) per a que reguli l'etiquetatge de productes alimentaris respecte als greixos saturats i trans, amb la finalitat que aquests últims apareguin amb la denominació de "greixos saturats". La FDA, que forma part del Department of Health and Human Services (equivalent al Ministeri de Sanitat Espanyol a EEUU) sembla mostrar-se partidària de la proposta [4].

El comitè d'experts del CODEX ALIMENTARIUS (Òrgan consultiu de la FAO.OMS) es troba immers en un debat sobre el tema d'incloure el contingut d'àcids grassos trans a l'etiquetatge nutricional. La Unió Europea es mostra a favor d'incloure aquesta informació [5].



Però de moment l'únic país del món que ha imposat una limitació legal a la quantitat d'àcids grassos trans dels aliments és Dinamarca. El Ministre danès de Sanitat Mariann Fischer Boel va anunciar el maig del 2003 una nova regulació interna que impedirà comercialitzar en aquest país aliments que continguin més d'un 2% d'àcids grassos trans. D'acord amb les noves regulacions daneses només hi pot haver un 2% d'àcids grassos trans en els greixos utilitzats en els aliments processats. Actualment el límit màxim recomanat és del 10% [5].

Pel que fa a Espanya, l'opinió pública encara no sembla estar massa sensibilitzada sobre el tema i per tant tot sembla apuntar a que a nivell intern no es prendrà cap mesura com s'ha fet a Dinamarca [5].

3.5- Fabricació de margarina pel procés convencional

3.5.1- Característiques cinètiques de la hidrogenació de l'oli de gira-sol

Durant el procés d'hidrogenació en el qual l'hidrogen s'addiciona al doble enllaç intervé també la migració i la isomerització geomètrica dels dobles enllaços.

A la figura 3.2 es presenta l'esquema d'hidrogenació de l'oli de gira-sol tenint en compte les isomeritzacions [6].

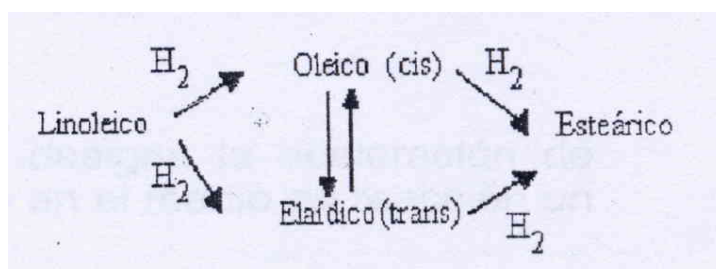
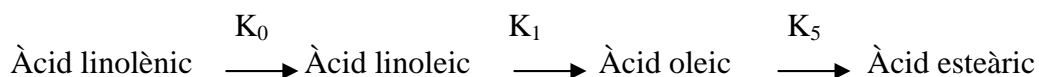


Figura 3.2- Esquema de la hidrogenació de l'oli de gira-sol : cas en el que es consideren les isomeritzacions [6].



En realitat l'àcid linoleic, a més a més d'estar present a l'oli de gira-sol també es pot formar a partir de la hidrogenació de l'àcid linolènic. Primerament recordarem que l'àcid linoleic té divuit carbonis i té dos dobles enllaços mentre que l'àcid linolènic té divuit carbonis però tres dobles enllaços. L'àcid oleic és l'isòmer cis del compost monoinsaturat, mentre que l'elàidic és l'isòmer trans. L'esteàric és el compost saturat de divuit carbonis. L'àcid linolènic no és representat a l'esquema de la figura 3.2 perquè la seva concentració a l'oli de gira-sol és molt petita.

L'esquema simplificat de la reacció quan no tenim en compte els isòmers de posició o geomètrics és el següent:



En un sistema trifàsic, la reacció es produeix a les interfases oli-solvent on els catalitzadors estan presents. Així doncs, les interfases líquid-líquid són un dels paràmetres més importants que influeix en la velocitat de la reacció. Els diens i especialment els triens tenen una reactivitat major que els compostos monoinsaturats. Aquest mecanisme de saturació produeix els isòmers de posició o geomètrics de l'àcid linoleic a partir de l'àcid cis-linolènic. Les molècules d'àcid oleic són més o menys excloses de la competició a causa de fenòmens d'adsorció al principi del procés d'hidrogenació. La raó d'això és que tenen una menor afinitat amb el catalitzador. Els diens s'hidrogenen ràpidament, i seguidament es dona una disminució d'àcids iso [7].

3.5.2- El reactor

El reactor ha de tenir un sistema de refredament per a controlar la temperatura de la reacció exotèrmica. Industrialment la hidrogenació es realitza en reactors discontinus (STR). El reactor ha de tenir les característiques següents:



- L'oli ha d'arribar fins a la temperatura de reacció el més aviat possible.
- La distribució del catalitzador a l'oli ha de ser el més homogènia possible.
- L'hidrogen ha de dissoldre's i dispersar-se en la suspensió oli-catalitzador.
- Hermètic
- Ha de ser el màxim segur possible.

Per exemple, la composició de diferents àcids grassos de l'oli de gira-sol en funció del temps en un CSTR de laboratori en condicions de temperatura i pressió constants (189°C, 101,33 kPa i 0,02% Ni/oli) es pot veure a la figura 3.3 [3].

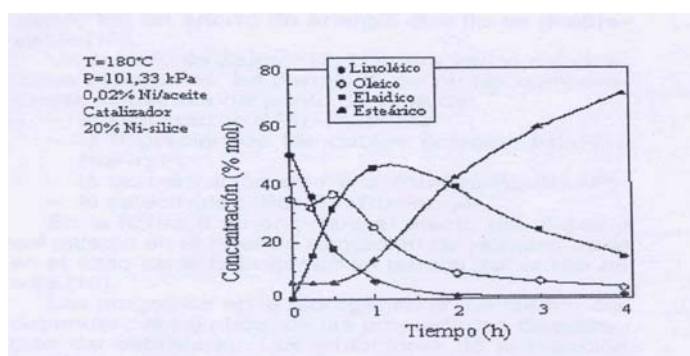


Figura 3.3- Concentracions d'àcids grassos de l'oli en funció del temps.

3.5.3- El catalitzador

Actualment la hidrogenació de greixos i olis a la indústria de l'alimentació es realitza quasi exclusivament amb catalitzadors de níquel, de baix cost i de bona activitat comparant-lo amb altres metalls. L'inconvenient que presenta es la alta toxicitat que presenta, i és per això que s'estudien catalitzadors d'altres metalls per a la hidrogenació d'olis pel consum alimentari.

Aquests metalls generalment es dispersen sobre suports del tipus Kieselghur, sílica-alúmina o carboni. Aquest suport actua com a filtre, millorant la superfície específica. Així es poden afegir diversos promotors en la formulació del catalitzador, com Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 , MgO , etc.[8].



Des del punt de vista de la selectivitat i de la disminució de la producció d'isòmers trans, el platí i el pal·ladi són catalitzadors de major qualitat en comparació amb el níquel. Aquests catalitzadors reaccionen a temperatures més dèbils (50-89°C) en comparació amb les de níquel (150-220°C), oferint així un estalvi d'energia important [8].

Un estudi [9] sobre diversos catalitzadors suportats, ha permès definir les comparacions següents des del punt de vista de:

- L'activitat: Pd>Rh>Pt<Ir>Ru
- La migració dels dobles enllaços: Pd>Rh>Ru>Ir>Pt
- La isomerització cis-trans: Pd>Rh>Ru>Ir><Pt
- La selectivitat: Pd>Rh>Pt>Ru>>Ir

La indústria segueix buscant catalitzadors amb els que es pugui treballar en condicions d'operació més suaus i produeixin menys isòmers trans. Sembla que els catalitzadors de pal·ladi siguin els millors en aquest sentit.

3.6- Fabricació de margarina per un procés supercrític

3.6.1- La hidrogenació en solvent supercrític

Les substàncies pures poden trobar-se en estat sòlid, en estat líquid i en estat gasós. En el diagrama temperatura-pressió les regions que corresponen a aquestes tres fases estan separades per les corbes de canvi d'estat, concurrents en el punt triple. La corba de vaporització (líquid-gas) presenta un punt anomenat punt crític, que correspon a un parell temperatura-pressió (T_c , P_c). La majoria dels compostos orgànics simples arriben fàcilment a aquest punt. Sobre d'aquest punt crític ($P > P_c$ i $T > T_c$) existeix un únic estat i es diu que el fluid és supercrític. Els fluids supercrítics i els líquids "subcrítics" ($P > P_c$ però $T < T_c$) s'utilitzen generalment en un domini de pressió de 0,9 fins 1,2 T_c ; on tenen una densitat propera a la dels líquids i una viscositat lleugerament superior a la dels gasos. A més a més és molt fàcil modificar de manera important la seva densitat i correlativament el seu poder solvent canviant la seva pressió i/o temperatura. Aquestes propietats fan dels fluids supercrítics uns solvents amb una "geometria variable": són solvents excel·lents en condicions supercrítiques i molt dolents quan es troben com a gas comprimit [10].



Una altra característica important d'aquests fluids és que es reciclen fàcilment i permeten la separació de compostos dissolts amb una expansió o despressurització gradual. Així s'evita l'ús de productes cars o consumidors d'energia per assecar. A més a més s'eviten els residus de solvent en els productes, tema important a la indústria de l'alimentació [11][12].

Els fluids supercrítics fan que el procés d'hidrogenació sigui fiable, ràpid i també fàcilment controlable en el domini de la química orgànica i considerant l'escala de laboratori.

La miscibilitat completa dels fluids supercrítics amb altres gasos és una de les característiques importants d'aquest tipus de medi de reacció i especialment en el cas de les reaccions d'hidrogenació. L'hidrogen té una solubilitat limitada en molts líquids. Així doncs, les velocitats d'hidrogenació molts cops es controlen per la transferència de massa de l'hidrogen al líquid.

Els lípids són solubles en els solvents orgànics que són molt polars o solubles en solvents aquosos i també ho són en els fluids supercrítics. La solubilitat dels lípids en els fluids supercrítics varia de forma considerable segons la polaritat de les molècules implicades i del tipus de fluid utilitzat.

En el procés d'hidrogenació parcial clàssica la majoria dels dobles enllaços cis es transformen en trans. S'observa una mitja de 30 fins a 50% de trans durant la hidrogenació parcial de l'oli. A causa de la polèmica sobre els efectes dels àcids grassos trans sobre la salut l'ús de la hidrogenació parcial ha anat disminuint.

Actualment hi ha dos maneres per arribar al punt de fusió desitjat amb un contingut d'àcids grassos trans per sota del 5% (que correspon a un nivell normal per a la mantega). La primera manera consisteix en la hidrogenació total d'un oli líquid i una posterior transesterificació d'aquest oli. La segona manera és utilitzar olis exòtics com el de palma. Encara que aquestes dues maneres són més cares que el procés tradicional d'hidrogenació parcial el seu ús no para de créixer perquè resolen el problema de la producció d'àcids grassos trans. Un nou mètode és utilitzant la tecnologia supercrítica, que pot disminuir el nivell de trans en un procés d'hidrogenació total.



En el cas de la hidrogenació dels lípids la velocitat de la reacció ve limitada per la concentració de l'hidrogen a la superfície del catalitzador. Això és conseqüència de les resistències de transport del gas, que es donen entre la fase gas i la fase líquida; dins la fase líquida i entre la fase líquida i el catalitzador. Es poden suprimir aquestes resistències de transport utilitzant la tecnologia supercrítica. Si es suma un solvent com propà, dimetil èter o CO₂ al sistema és possible portar la mescla de reacció a un estat supercrític o quasi crític. En aquestes condicions el solvent dissol al mateix temps el lípid i l'hidrogen, formant-se una fase homogènia en la qual les resistències de transport s'eliminen. D'aquesta manera s'augmenta el grau d'hidrogenació i els olis són menys sensibles a l'oxidació.

3.6.2- Avantatges de la hidrogenació en solvent supercrític

Resumint tot el que s'ha explicat a l'apartat anterior, les aportacions d'una tecnologia supercrítica en el cas de la hidrogenació d'olis són les següents:

- Producció menor d'àcids grassos trans en comparació amb el procés d'hidrogenació clàssic.
- Augment de la solubilitat dels lípids en els fluids supercrítics.
- Milloria del transport de l'hidrogen al catalitzador i les velocitats de les reaccions. Com a conseqüència d'això, amb el mateix rendiment que un procés clàssic, es necessita un reactor més petit, donant lloc a un procés molt més econòmic.
- Reciclatge fàcil.. Procés més econòmic.
- Millora de la separació del solvent amb els productes, evitant una possible contaminació del producte final. Procés més saludable.
- Procés d'hidrogenació fàcilment controlable.

La conclusió és que els beneficis d'utilitzar una tecnologia supercrítica en un procés d'hidrogenació d'oli són nombrosos i importants i sobretot compleixen les exigències actuals per a la indústria de l'alimentació (procés saludable, ecològic i econòmic).

Tot el que s'ha explicat en aquest capítol està explicat més detalladament a l'annex A del projecte.



4- PART EXPERIMENTAL

4.1- Introducció

Les proves experimentals es van realitzar al laboratori del departament d'Enginyeria Química de l'ETSEIB (Escola Tècnica Superior d'Enginyeria Industrial de Barcelona).

Les proves realitzades al laboratori són d'hidrogenació d'oli en condicions supercrítiques. Consten de dues parts:

- 1- Procés d'hidrogenació i recull de mostres
- 2- Anàlisi de les mostres

La primera part consisteix en el procés d'hidrogenació de l'oli que es realitza a la planta pilot d'hidrogenació supercrítica del laboratori (contínua). Després d'aquest procés extraïem les mostres. La segona part consta en primer lloc d'una metil·lació de les mostres i en segon lloc de l'anàlisi mitjançant cromatografia líquida de les mostres metil·lades

4.2- Procés d'hidrogenació al laboratori

4.2.1- Matèries primes, catalitzador.

- Oli de gira-sol
- Hidrogen
- Dimetil èter (solvent supercrític)
- Catalitzador 0,5% Pd/Al₂O₃.



4.2.2- Variables considerades alhora de realitzar els experiments

- Pressió i temperatura

Els experiments realitzats al laboratori s'han realitzat a 200 bar i a dues temperatures diferents a l'interior del reactor: entre 182-183°C i entre 207-212°C.

- Composició de la mescla

En tots els experiments l'oli ha tingut una composició d'un 1% molar sobre la mescla, mentre que els percentatges d'hidrogen i solvent han anat variant. La composició d'hidrogen ha estat d'un 4%, 7%, 8% i 9%, i consegüentment la de dimetil èter ha estat d'un 95%, 92%, 90% i 91%.

- Cabals

La instal·lació d'hidrogenació del laboratori no permet tenir un rang de treball molt ampli i els cabals d'hidrogen, oli i dimetil èter tenen les següents restriccions:

$$Q_{\text{oli}} < 0,35 \text{ ml/min}$$

$$0 \text{ mlN/min} < Q_{\text{H}} < 150 \text{ mlN/min}$$

$$Q_{\text{dme}} < 85 \text{ lN/h}$$

- Pes del catalitzador

Els experiments han estat realitzats amb tres pesos diferents de catalitzador de Pd: 0,434 grams, 0,868 grams i 1 gram.



4.2.3- Dispositiu experimental. Funcionament.

La hidrogenació es porta a terme en un microrreactor CSTR amb l'ajuda d'un catalitzador col·locat en una cistella metàl·lica. El reactor porta un agitador incorporat per tal de facilitar la barreja així com una camisa elèctrica que permet el seu escalfament. Per a mesurar la temperatura trobem termoparells a la cara externa del reactor així com un controlador tèrmic a la part de sota.

El dimetil èter líquid és bombejat al reactor utilitzant una bomba diafragma d'alta pressió per tal de donar i mantenir al sistema una pressió d'entre 18 i 25 MPa, que pot assolir-se manualment amb un regulador d'alta pressió. El cabal de gas es mesura amb un rotàmetre.

L'oli de gira-sol es bombeja a un cabal constant utilitzant una bomba HPLC.

L'hidrogen es comprimeix amb un sistema gas booster equipat amb un dipòsit de gas a alta pressió. El flux d'hidrogen es mesura des del dipòsit a pressió constant a través d'un indicador-controlador de flux màssic.

L'oli, el dimetil èter i l'hidrogen es mesclen en un mesclador estàtic i s'escalfen fins la temperatura d'operació abans d'entrar al reactor. Un cop s'ha realitzat la hidrogenació el producte surt del reactor i s'expansiona fins la pressió atmosfèrica en una vàlvula escalfada externament per tal de controlar el flux total de la mescla del reactor. Aquest producte és enviat a una sèrie de tubs de vidre en forma de U, els quals es troben submergits en un bany d'etilenglicol i aigua per tal de condensar l'oli de la mescla de dimetil èter i d'hidrogen que no ha reaccionat. Dels tubs de vidre extraurem les mostres per analitzar-les.

4.2.4- Procés seguit per analitzar les mostres

El procediment seguit al laboratori per analitzar les mostres és el següent:



- 1- Determinació de l'índex de iode de l'oli de gira-sol de partida (matèria prima).
- 2- Posar en funcionament la planta pilot d'hidrogenació.
- 3- Procés d'hidrogenació i recull de mostres cada hora.
- 4- Metilació de l'oli de gira-sol de partida (matèria prima).
- 5- Metilació de les mostres producte.
- 6- Anàlisi de les mostres metilades mitjançant cromatografia líquida.
- 7- Anàlisi dels resultats i càlcul de les concentracions dels productes.

4.2.5- Mètodes analítics per analitzar les mostres

La velocitat d'hidrogenació catalítica es calcula mesurant la disminució de l'índex de iode (IV) utilitzant el mètode de Wijs. Aquest mètode s'utilitza per mesurar el grau d'insaturació d'un àcid gras, a través d'una reacció química entre aquest àcid i el iode, formant un compost orgànic iodat amb l'estequiometria d'una molècula de iode (I_2) per doble enllaç. Els grams de iode adsorbit per 100 grams d'oli serà l'índex de iode o IV. La variació d'índex de iode és una mesura típica de la reacció d'hidrogenació d'un oli, mentre que l'índex de iode d'un producte hidrogenat és una mesura de la seva reactivitat/insaturació. Per tant, com més alt sigui l'índex de iode d'un producte més alt serà el grau d'insaturació. Mentre un greix s'hidrogena es produeix la saturació dels dobles enllaços i per tant la disminució de l'índex de iode, modificant la composició química de l'àcid gras i canviant les propietats físiques per alteració de les seves característiques de fusió. Per tant, es pot seguir el curs de la hidrogenació a través de la mesura de l'índex de iode.

La composició en àcids grassos dels productes resultants es determina fent passar la mostra per una columna de cromatografia líquida. L'equip de cromatografia líquida amb detector UV visible porta incorporat un software (Millenium) que ens permetrà analitzar els resultats. L'avantatge del mètode HPLC (cromatografia líquida) sobre la cromatografia de gasos és que permet una millor separació entre els isòmers cis i trans [13] i per aquesta raó és l'escollida per analitzar les mostres.

L'anàlisi d'HPLC es fa sobre els esters metílics de les mostres. Els esters metílics es prepararen pel mètode descrit al French Standard [14].



Un cop les mostres metil·lades dels productes han passat per la columna obtenim per a cadascuna d'elles un cromatograma que ens proporciona el software Millenium. A partir de les àrees dels pics de cada component en el cromatograma podrem saber el seu percentatge en pes dins la mostra. Passarem cada mostra dues vegades pel cromatògraf, per tant haurem de fer la mitja entre dos percentatges de cada component per a cada mostra. Per tal de relacionar les àrees amb percentatges fem servir unes corbes de calibratge dels diferents components. Un cop es tenen els percentatges de cada component (àcid linoleic, àcid oleic, àcid elàidic i àcid esteàric) es passen a concentracions realitzant una sèrie de càlculs (explicat a l'annex B).

Després de repetir aquest procés per tots els experiments realitzats disposarem de les concentracions inicials i finals de cadascun d'ells així com de l'índex de iode inicial i final. Amb totes aquestes dades podrem estudiar la cinètica i comportament del procés d'hidrogenació amb dimetil èter com a solvent.

Tot el que s'ha explicat en aquest capítol està explicat més detalladament a l'annex B del projecte.

4.2.6- Ordre de reacció i etapa determinant

A partir de les concentracions calculades s'arriba a la conclusió que l'ordre de reacció respecte l'hidrogen és de 1/2. Aquest valor ens servirà alhora de modelitzar cinèticament el procés d'hidrogenació a partir de les nostres dades, ja que a les equacions que haurem de plantejar la dependència de les velocitats de reacció respecte la concentració d'hidrogen es veurà afectada per aquest valor.

Un altre punt a tenir en compte alhora de fer la modelització cinètica és l'etapa determinant del procés. L'etapa determinant és la que marca l'evolució dels components, és a dir, les velocitats de formació i desaparició. Tant l'adsorció sobre el catalitzador, la reacció o la desorció poden ser etapes determinants. En el nostre cas, a partir de la forma del gràfic que relaciona la velocitat de l'hidrogen amb la pressió es pot veure que l'etapa determinant és la reacció a la superfície del catalitzador.

Tot el que s'ha explicat en aquest capítol es troba més detallat a l'annex B.





5- MODELITZACIÓ CINÈTICA

5.1- Introducció

Per a poder predir la distribució de productes que tindrem sota unes determinades condicions de funcionament és necessari fer la modelització cinètica del procés d'hidrogenació, la qual ens permetrà conèixer les equacions cinètiques que relacionen la velocitat de la reacció i els diferents paràmetres dels quals depèn. Un cop trobem el model cinètic que millor s'ajusta al nostre sistema podrem escollir les condicions òptimes de funcionament del reactor on es duguï a terme la hidrogenació.

Són molts els autors que han estudiat la cinètica de la hidrogenació d'oli de gira-sol i d'altres olis però les discrepàncies entre ells fan que quedi oberta encara la seva investigació.

5.2- Obtenció del model cinètic

5.2.1- Introducció

Per a escollir el model cinètic que millor s'ajusta al nostre procés hem fet servir el programa excel. S'han provat tres models diferents a dues temperatures diferents. Mitjançant la funció solver de l'excel s'estableix un sistema iteratiu en el qual la funció objectiu és la mínima diferència quadràtica entre les concentracions experimentals i les concentracions teòriques, calculades a partir de les equacions cinètiques del model a provar.

Funció objectiu = D =

$$\sum_1^n (C_L^{\text{exp}} - C_L^{\text{teòrica}})^2 + \sum_1^n (C_O^{\text{exp}} - C_O^{\text{teòrica}})^2 + \sum_1^n (C_E^{\text{exp}} - C_E^{\text{teòrica}})^2 + \sum_1^n (C_S^{\text{exp}} - C_S^{\text{teòrica}})^2 + \sum_1^n (C_H^{\text{exp}} - C_H^{\text{teòrica}})^2 \quad (5.1)$$



On la lletra C majúscula es refereix a concentració en mol/m³, el superíndex "exp." es refereix a experimental, el superíndex "teòrica" es refereix a les concentracions obtingudes teòricament amb el model corresponent, i els subíndexs simbolitzen cada un dels components. La L és per l'àcid linoleic, la O per l'oleic, la E per l'elàidic, la S per l'esteàric i la H per l'hidrogen.

Per a fer-nos una idea més aproximada de l'error que tenim amb cada model introduïm el concepte de desviació tipus, que s'expressa de la manera següent:

$$S = \sqrt{\frac{D}{N}} \quad (5.2)$$

On D és la funció objectiu (5.1) i N és el número de concentracions mesurades. En el nostre cas, com que tenim 5 components i 5 experiments a la temperatura de 183°C, N serà 25.

Les variables del sistema són les constants que intervenen a les equacions, que seran diferents per a cada model. Per a que comenci el procés iteratiu s'ha de partir d'uns valors inicials de les constants. Aquests valors inicials s'obtenen després de linealitzar el sistema d'equacions que tinguem i resoldre'l amb l'ajuda del programa Matlab.

Per tal que els valors obtinguts siguin coherents, s'imposen certes restriccions al programa. Són les següents:

1. $K > 0,00001$
2. $C_L < C_{L0}$
3. $C_O > 0,0001$
4. $C_E > 0,0001$
5. $C_S > C_{S0}$
6. $C_H < C_{H0}$



On les "K" són les constants cinètiques o d'adsorció, les primeres expressades en $[m^{9/2}/(Kg \cdot s \cdot mol^{1/2})]$ o $[m^6/(Kg \cdot s \cdot mol)]$ i les segones expressades en (m^3/mol) . Les "C" expressen concentracions en (mol/m^3) . Les "C" que porten el subíndex 0 són inicials i les que no el porten són finals.

Tal com es pot veure, les restriccions s'imposen per tal que les concentracions teòriques siguin lògiques, és a dir, que l'àcid linoleic es consumeixi durant la reacció, que l'àcid esteàric de sortida sigui major que el d'entrada seguint la tendència de la formació d'aquest compost durant el procés d'hidrogenació, etc.

Un cop acabat el procés iteratiu, obtindrem unes constants per cada una de les temperatures que ens ajustaran el nostre sistema amb un cert error. El model cinètic amb el qual obtinguem menor diferència entre les concentracions experimentals i les teòriques serà el que escollirem, sempre tenint en compte al mateix temps la coherència dels valors obtinguts.

Els tres models que s'han provat per tal de fer la modelització cinètica són els següents:

5.2.2- Model 1. Explicació del procés de modelització.

Aquest model està basat en un model que publicaren Fillion i Morsi [15], els quals proposen el següent mecanisme de reacció:

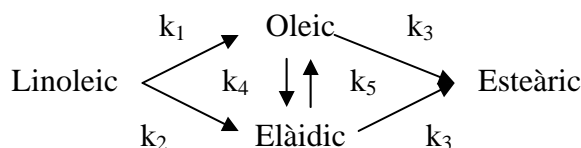


Figura 5.1- Mecanisme de reacció del model 1

Les suposicions que fan Morsi i Fillion [15] són les següents:



- Adsorció no competitiva. Les molècules d'hidrogen i els dobles enllaços dels triglicèrids són absorbits en diferents llocs actius del catalitzador.
- Les constants d'adsorció d'equilibri pel doble enllaç cis i trans són iguals.
- Es considera adsorció dissociativa de l'hidrogen.
- L'oleic i l'elàidic són hidrogenats de la mateixa manera cap a l'esteàric.
- L'ordre de reacció respecte l'hidrogen és 1.

En el nostre cas hem tingut en compte totes les suposicions anteriors menys l'última. Es considera que l'ordre de reacció és 0,5 en totes les reaccions excepte en les que porten a la formació d'esteàric. Aquesta suposició està basada en l'estudi fet per Eliana Ramírez [16] i en els resultats obtinguts a partir de les dades experimentals (apartat 4.2.6 de la memòria).

A més a més, en el nostre cas, tal com s'ha vist en els resultats de les proves experimentals (apartat 4.2.6 de la memòria) l'etapa determinant és la reacció, fet que ens porta a la introducció d'un exponent al denominador de les equacions cinètiques [17].

Tenint en compte totes les suposicions anteriors, es proposa una equació diferencial per a cada component que permet relacionar la velocitat de formació o desaparició de cadascun en funció d'unes constants i de les concentracions. Per no entrar massa en detall (a l'annex C està explicat més extensament) es mostra com a exemple per tots els models l'equació corresponent a l'àcid linoleic:

$$\frac{\partial C_L}{\partial t} = \frac{(-k_1 - k_2)C_L C_H^{1/2}}{(1 + K_L C_L + K_{oe}(C_o + C_e) + \sqrt{C_H K_H})^3} \quad (5.3)$$

On les k minúscules són les constants cinètiques de les reaccions indicades a la figura 5.2 i les K majúscules són les constants d'adsorció. Els subíndex indiquen de quin component és la constant, sent la "L" l'indicador de linoleic, la "o" indicador d'oleic, la "e" d'elàidic, la "S" d'esteàric i la "H" d'hidrogen.



En el nostre cas estem treballant amb un reactor CSTR. L'expressió de la velocitat de reacció per un CSTR és la següent [18]:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = (+r) = \frac{(C - C_0)}{\frac{W}{Q}} \quad (5.4)$$

On C és la concentració final, C_0 és la concentració inicial, W és el pes del catalitzador i Q és el cabal total.

Aquesta equació de la velocitat (5.4) es pot aplicar a cada un dels components implicats en la hidrogenació de manera que igualant-la a les equacions diferencials de cada component (equació 5.3 per l'àcid linoleic) obtindríem 5 equacions en les quals podríem aïllar la concentració final (teòrica) de cada un dels components. Per a l'àcid linoleic obtindríem la següent expressió:

$$C_L = \frac{\frac{W}{Q} [(-k_1 - k_2)C_L C_H^{1/2}]}{(1 + K_L C_L + K_{oe}(C_o + C_e) + \sqrt{C_H K_H})^3} + C_{0L} \quad (5.5)$$

Aquestes expressions de les concentracions finals són les que introduïm al full de càlcul de l'excel. La funció solver ens permetrà trobar unes constants que faran que la diferència entre les concentracions teòriques i les experimentals sigui la mínima possible.

5.2.3- Model 2

Aquest model es basa en el model que publicaren L.Devetta i els seus col·laboradors [19].

Ens basarem en el següent esquema, molt semblant al de la figura 5.1 però introduint una constant diferent per a la reacció d'elàidic a esteàric:



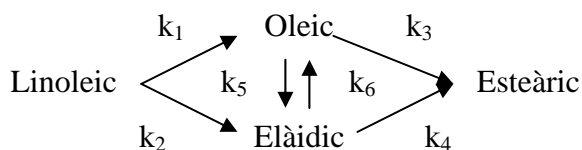


Figura 5.2- Mecanisme de reacció del model 2

Les suposicions que els autors fan per a formular les expressions de velocitat de les diferents substàncies que intervenen en el procés d'hidrogenació són les següents:

- Adsorció no competitiva. Les molècules d'hidrogen i els dobles enllaços dels triglicèrids són absorbits en diferents llocs actius del catalitzador.

- Les constants de velocitat de les reaccions elementals depenen únicament de la temperatura, seguint la llei d'Arrhenius. En el nostre cas, al tenir un reactor isotèrmic, considerarem que són constants durant tot el procés.

- Es considera adsorció dissociativa de l'hidrogen.
- Es considera que l'etapa controlant és la reacció.
- Es considera que l'ordre de reacció respecte l'hidrogen és 1.

En el nostre cas assumirem totes les anteriors suposicions exceptuant l'última, ja que com hem dit en el model anterior s'ha comprovat que sota les condicions que treballem l'ordre de reacció respecte l'hidrogen és 0,5 per totes les reaccions menys per les que comporten la hidrogenació dels compostos monoinsaturats.

Tenint en compte les anteriors suposicions els autors [19] formulen les velocitats de reacció d'una manera semblant a les del model proposat per Fillion [15] però introduint les constants d'adsorció al numerador juntament amb l'expressió cinètica. A continuació presentem l'equació de la concentració final d'àcid linoleic com a exemple:

$$C_L = \frac{\frac{W}{Q} [(-k_1 - k_2) C_L C_H^{1/2} K_L K_H]}{(1 + K_L C_L + K_{oe} (C_o + C_e) + \sqrt{C_H K_H})^3} + C_{0L} \quad (5.6)$$



5.2.4- Model 3

Aquest model està basat en el model que proposen Hashimoto i els seus col·laboradors [20], que alhora van agafar com a referència les publicacions d' Eldib i Albright [21]. El mecanisme de reacció que proposen és el mateix que el model 2 (figura 5.2).

Les suposicions que van fer els autors alhora d'escollir la cinètica per a la hidrogenació van ser les següents:

- L'ordre de les reaccions respecte l'hidrogen és 0,5 en totes respecte en les d'hidrogenació de compostos monoinsaturats, on és 1. L'arrel quadrada de la concentració d'hidrogen indica que els àtoms d'hidrogen formats per la dissociació de les molècules d'hidrogen a la superfície del catalitzador juguen un paper important a la reacció.

- Les velocitats d'adsorció i desorció són molt ràpides comparades amb les reaccions que es donen a la superfície del catalitzador, que arriben fàcilment a l'equilibri..

- La superfície del catalitzador es cobreix uniformement pels components absorbits. A causa d'això la concentració dels llocs d' adsorció no ocupats és pràcticament independent de la concentració dels components a la fase líquida durant la reacció.

Tenint en compte les anteriors suposicions els autors [20] proposen la següent expressió per l'àcid linoleic:

$$C_L = \frac{W}{Q} (-k_1 C_L C_H^{1/2} - k_2 C_L C_H^{1/2}) + C_{0L} \quad (5.7)$$

5.3- Elecció del model cinètic

Tal com ja s'ha dit anteriorment l'objectiu de la modelització cinètica és trobar el model que mitjançant les seves equacions cinètiques permeti preveure d'una manera més fiable les concentracions i les condicions que es tindrien treballant d'una manera determinada amb el sistema que s'ha fet servir per a realitzar les proves experimentals.



Per a trobar el model cinètic s'han ajustat els resultats experimentals amb tres models basats en diferents articles publicats. Els resultats es troben detallats a l'annex C.

Un cop estudiats els tres models observem que l'error derivat de les diferències entre les concentracions experimentals i les teòriques és pràcticament el mateix pels tres. Podem veure com a 210°C l'error sempre és major que a 183°C tot i que és del mateix ordre. Així doncs, no podem discriminar cap dels tres models basant-nos en l'error.

Un cop vist que no podem escollir el model que més s'adequa al nostre procés tenint en compte l'error s'han analitzat els valors de les constants de cada model per a les dues temperatures estudiades.

Si comencem pel model 1 veiem que les constants d'adsorció k_L i k_{oe} augmenten considerablement amb la temperatura. A baixa pressió les constants d'adsorció acostumen a seguir una tendència inversa, és a dir, disminueixen a l'augmentar la temperatura. Ho veiem en el següent gràfic:

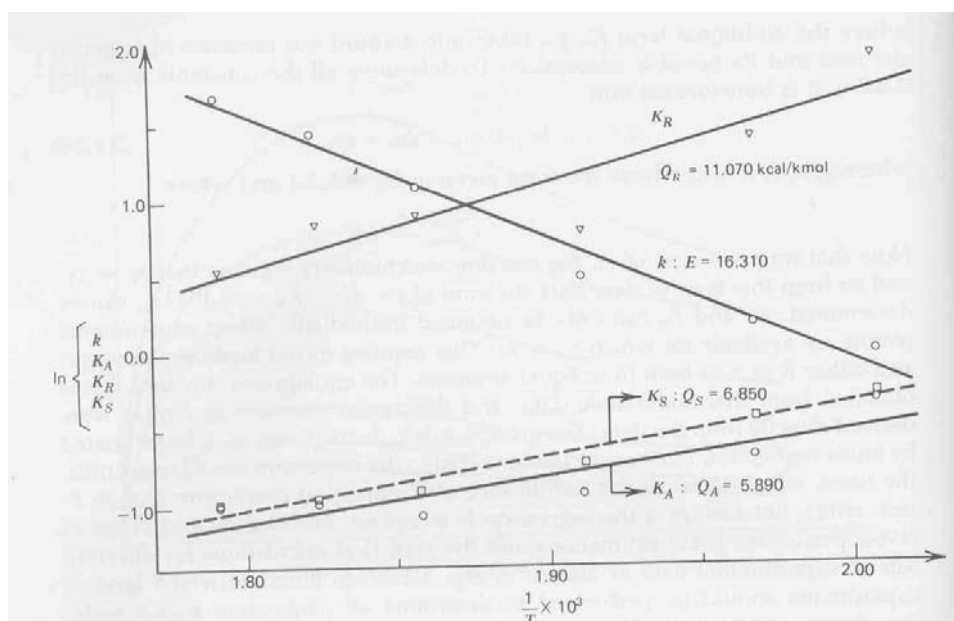


Figura 5.3- Deshidrogenació d'etanol. Evolució dels coeficients de velocitat segons Arrhenius i evolució dels coeficients d'adsorció segons Van't Hoff.[22].



En el nostre cas es treballa a pressions supercrítiques, és a dir, a altes temperatures. Tot i que no coneixem com seria el fenomen de l'adsorció sota aquestes condicions, considerarem que el comportament és el mateix a altes i a baixes pressions. Si tenim en compte aquesta suposició el model 1 quedaria descartat perquè tal com s'ha dit abans la tendència de les constants d'adsorció de l'àcid linoleic i de l'àcid oleic i elàidic no és l'esperada.

En el model 2 la constant d'adsorció del linoleic també augmenta amb la temperatura, és a dir tindriem el mateix problema que en el model 1. A més a més les constants obtingudes amb aquest model són una mica estranyes si tenim en compte que les constants cinètiques d'isomerització són molt més grans que les altres. Aquest fet ens porta a pensar que les constants obtingudes no són del tot fiables i per tant aquest model també quedaria descartat.

En el model 3, al tenir unes constants que engloben alhora constants d'adsorció i cinètiques és possible que en alguns casos es produeixi un augment de les constants amb la temperatura i en altres casos succeeixi al revés. Com que tots els valors són coherents i el model és senzill considerem que és el més fiable. Per tant escollirem aquest model cinètic per a caracteritzar el nostre procés. Les constants trobades amb aquest model són les següents:

Constant	T=183°C	T=210°C	Unitats
k_1	0,002338882	0,003676512	$m^{9/2}/(kg \cdot s \cdot mol^{1/2})$
k_2	0,000173086	0,000919128	$m^{9/2}/(kg \cdot s \cdot mol^{1/2})$
k_3	0,002482708	0,002233435	$m^6/(kg \cdot s \cdot mol)$
k_4	0,001246634	0,00001	$m^6/(kg \cdot s \cdot mol)$
k_5	0,006298896	0,003502771	$m^{9/2}/(kg \cdot s \cdot mol^{1/2})$
k_6	0,032406459	0,00001	$m^{9/2}/(kg \cdot s \cdot mol^{1/2})$

Taula 5.1- Constants del model escollit (model 3)

En els següents gràfics veiem la correspondència entre les concentracions teòriques calculades amb aquest model i les concentracions experimentals per a les dues temperatures estudiades:



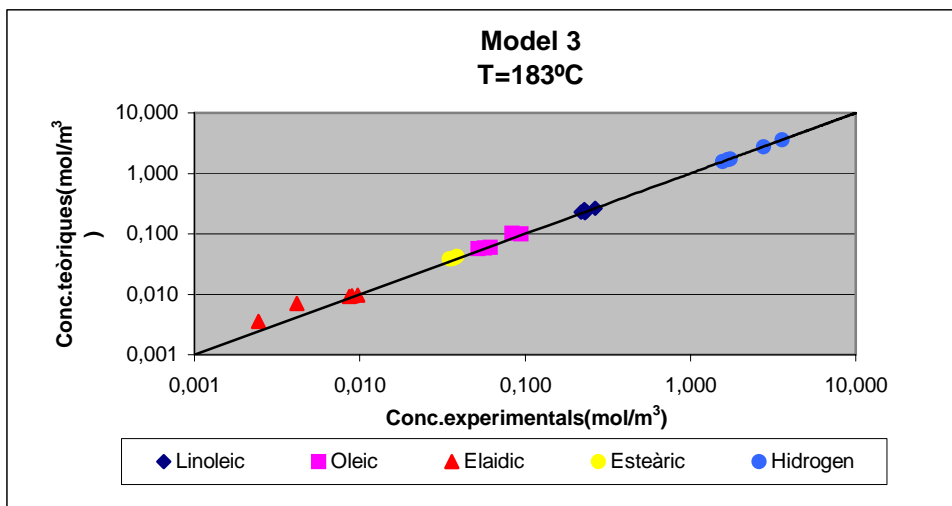


Figura 5.4- Concentracions teòriques vs concentracions experimentals a 183°C

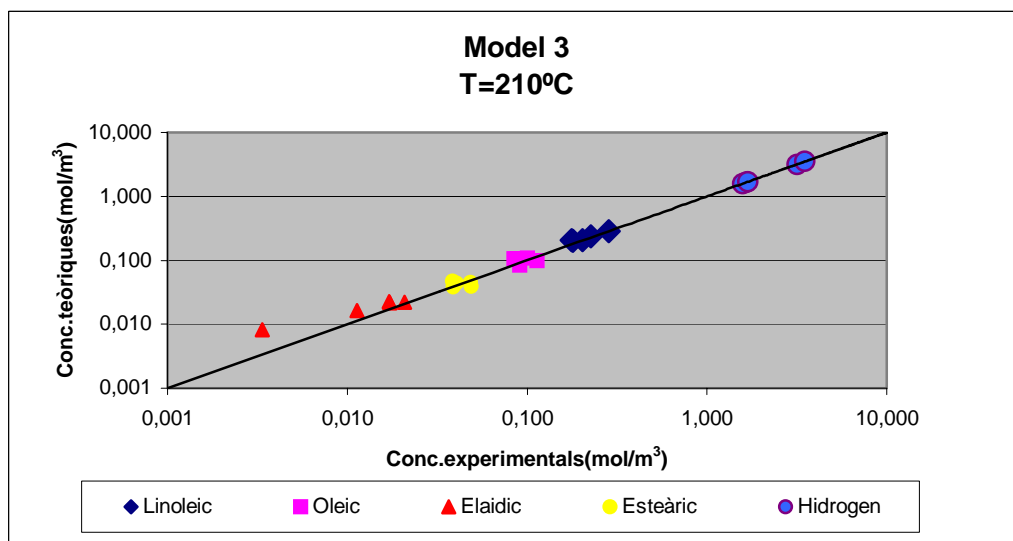


Figura 5.5- Concentracions teòriques vs concentracions experimentals a 210°C

Un cop escollit el model que millor caracteritza el nostre cas veurem les concentracions predites amb el model sota les condicions a les quals s'han realitzat els experiments. D'aquesta manera veurem la diferència que es produeix entre les dades experimentals obtingudes i les que podríem predir amb les equacions i constants del model. (Veure annex C).



6- ELECCIÓ DEL REACTOR

6.1- Introducció

Un cop escollit el model cinètic que millor s'ajusta al procés d'hidrogenació realitzat al laboratori ja estem en situació de poder estudiar quin reactor és el més apropiat per a elaborar margarina.

Tal com ja s'ha explicat anteriorment l'objectiu de l'estudi del procés d'hidrogenació amb solvent supercrític és veure quines condicions són les més favorables per a obtenir una margarina saludable i competitiva amb les existents al mercat. La composició d'àcids grassos que tenen les margarines existents al mercat es presenta a la taula següent, on es resumeixen les dades publicades a la Revista Consumer [23]:

Àcid gras	Percentatge en massa (g.component / 100g. matèria grassa)
Saturats	27-33
Monoinsaturats	23-30
Poliinsaturats	36-49
Insaturats (sense elàidic)	61,2-72,3
Àcid elàidic (trans)	0,5-0,9
Relació Àcids insaturats/Àcids saturats	1,6-2,6

Taula 6.1- Percentatge en massa dels àcids grassos de les margarines.

No s'ha d'oblidar que aquests percentatges són els que hi ha a la margarina acabada, és a dir, al producte final. Aquesta composició s'aconsegueix fent mescles dels olis hidrogenats o fent altres reaccions com la transesterificació. A continuació mostrem la composició de l'oli de gira-sol hidrogenat en el procés convencional de fabricació de margarina:



Característica	Margarina (Punt de fusió: 32-39°C)		Greix per a pastisseria (Punt de fusió: 45-52°C)	
	Convencional	Experimental	Convencional	Experimental
Àcid esteàric (%)	6-9	7-11	11-13	13-24
Àcid elàidic (%)	11-30	1-3	15-20	3-8
IV	90-110	108-114	85-90	88-102

Taula 6.2- Comparació entre l'oli de gira-sol hidrogenat experimentalment^a i la margarina i els greixos convencionals utilitzats com a matèria prima.[24]

^aCondicions experimentals: 120°C, catalitzador 0,02 wt% Ni, 250 psi H₂, 250 psi CO₂.

Amb les constants obtingudes i utilitzant el programa Polymath podem simular el procés d'hidrogenació amb diferents tipus de reactors. Estudiarem dos tipus de reactor continu, el reactor de mescla completa (CSTR) i el reactor flux-pistó. Per ambdós casos estudiarem el cas isotèrmic i el cas adiabàtic.

Un reactor continu és aquell que opera contínuament, en el qual entren i surten corrents sense interrupció, és a dir, no existeixen etapes de parada, càrrega o descàrrega.

El reactor continu de mescla completa és un model de flux d'un reactor en el qual el fluid es mescla de forma total, fet que fa que s'assoleixi una homogeneïtat completa, de tal manera que la composició i la temperatura són iguals en tots els punts de la mescla.

El reactor de flux pistó és un model de flux a l'interior d'un reactor tubular en el qual el front de reacció progressa seguint la longitud del reactor com un pistó o èmbol, fet que condiciona la no existència de mescla en la direcció del desplaçament.



Un reactor isotèrmic és aquell on la temperatura de reacció es manté constant durant tot el procés degut a la presència d'un fluid exterior que absorbeix la calor generada per la reacció química.

En un reactor adiabàtic la calor generada no s'eliminarà i la temperatura augmentarà amb el temps. Aquest augment de temperatura afectarà el valor de les constants de reacció i per tant la composició de l'oli hidrogenat serà diferent segons el reactor amb el qual treballem.

A continuació mostrem els resultats de l'estudi comparatiu dels diferents tipus de reactors.

6.2- Comparació entre un reactor de mescla completa isotèrmic i un flux pistó isotèrmic.

Per a poder comparar els dos reactors realitzarem una simulació de cada un sota les mateixes condicions. Aquesta simulació es realitzarà amb el programa Polymath i la metodologia serà la mateixa que al fer la predicció teòrica dels experiments realitzats al laboratori amb el model 3.

Per a simular el cas d'un CSTR isotèrmic utilitzarem les equacions descrites a l'annex C, ja que és el reactor que tenim al laboratori i amb el qual s'ha realitzat la predicció dels resultats dels experiments (apartat C.8). Com que tenim un cas isotèrmic la temperatura es manté constant i per tant no cal introduir cap balanç d'energia ja que les constants es mantindran amb el valor trobat a la temperatura de reacció.

Per a simular el cas d'un flux pistó isotèrmic realitzarem uns canvis a les equacions i introduïrem les equacions diferencials pròpies del reactor flux pistó.

Per a comparar els dos tipus de reactor ho farem representant les fraccions màssiques (massa component/massa total) en funció de l'índex de iode.



Per a poder realitzar aquesta comparació i introduir les dades necessàries al Polymath s'ha d'escollir unes condicions de treball determinades. En el nostre cas s'ha agafat com a referència les condicions de l'experiment 8 realitzat al laboratori. Aquesta prova experimental va ser realitzada a 183°C amb una composició d'entrada al reactor d'un 1% d'oli, un 9% d'hidrogen i un 90% de dimetil èter. Les concentracions, cabals i fluxos dels components els trobem a l'annex B. Aquestes dades són les que s'han d'introduir al Polymath per a poder resoldre les equacions plantejades.

Per a comparar els dos reactors també tindrem en compte la fracció massica d'àcids grassos saturats, que serà la suma d'àcid palmític i d'àcid esteàric. Aquesta dada és important ja que com menys àcids grassos saturats hi hagi més saludable serà la margarina fabricada a partir d'aquest procés. D'altra banda és necessari que el % d'àcids grassos saturats sigui major o igual a un 27% per aconseguir que la consistència de l'oli hidrogenat sigui el desitjat per a fabricar margarina.

Amb els resultats en percentatge en massa obtinguts per a un reactor CSTR isotèrmic i un flux pistó isotèrmic tracem un gràfic on es mostra l'evolució de les fraccions massiques dels components en funció de l'índex de iode en el cas d'un CSTR i d'un flux pistó. En el gràfic també mostrem l'índex de iode en el qual els components tenen la composició típica de les margarines comercials.

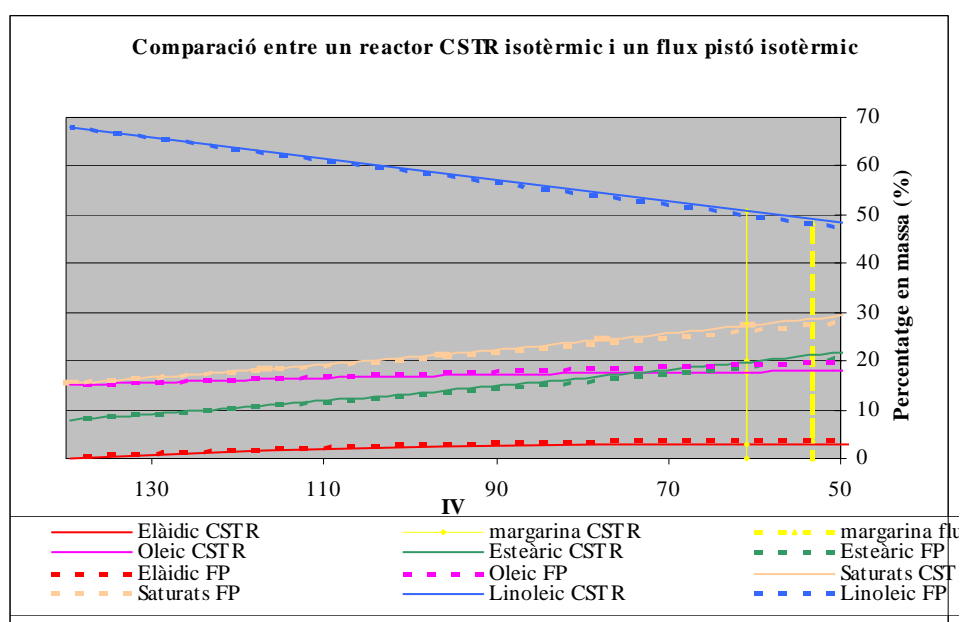


Figura 6.1- Comparació entre un reactor CSTR isotèrmic i un flux pistó isotèrmic



Observem a través del gràfic com per un mateix índex de iode obtenim més àcid linoleic, esteàric i àcids saturats i menys àcid elàidic i oleic en el cas d'un reactor CSTR.

Si observem la composició de les margarines que obtindríem en cada cas podem veure com en el cas d'un CSTR obtindríem una composició més rica en àcid linoleic i més pobre en àcid elàidic que en el cas d'un reactor flux pistó.

Per a mesurar la qualitat d'una margarina, a més a més de tenir en compte el percentatge d'àcid gras tipus trans (àcid elàidic), també s'utilitza la relació d'insaturats i saturats de l'oli hidrogenat. Com més gran és la divisió insaturats/saturats major serà la qualitat de la margarina. En aquest cas:

- Relació insaturats/saturats CSTR isotèrmic = 2,62
- Relació insaturats/saturats FP isotèrmic = 2,47

Per tant alhora d'escollir entre un reactor CSTR isotèrmic i un flux pistó isotèrmic ens quedariem amb el primer pel fet d'obtenir una margarina més saludable, tant pel seu menor contingut en àcid trans com per la seva millor relació insaturats/saturats.

6.3- Comparació entre un reactor de mescla completa adiabàtic i un flux pistó adiabàtic.

Per a realitzar la simulació d'un reactor adiabàtic serà necessari escriure les mateixes equacions que en el cas isotèrmic però amb unes determinades modificacions. S'hauran d'escriure les constants del model en funció de la temperatura, seguint el model d'Arrhenius i introduir l'equació que ens determinarà la temperatura per a cada una de les condicions que tinguem. Totes aquestes equacions es troben detallades a l'annex D.

En aquest cas, de la mateixa manera que en l'apartat anterior, agafarem com a condicions inicials les de l'experiment 8 realitzat al laboratori.



Per a simular el cas adiabàtic es farà el mateix que en el cas isotèrmic, és a dir, anar variant la quantitat de catalitzador fins que s'aconsegueixi una composició de l'oli hidrogenat semblant a la que té la margarina. Per a cada un dels estats, és a dir, per cada una de les quantitats de catalitzador tindrem un increment de temperatura diferent.

A continuació es mostra el gràfic on es representen els valors obtinguts en percentatge en massa de cada component en funció de l'índex de iode.

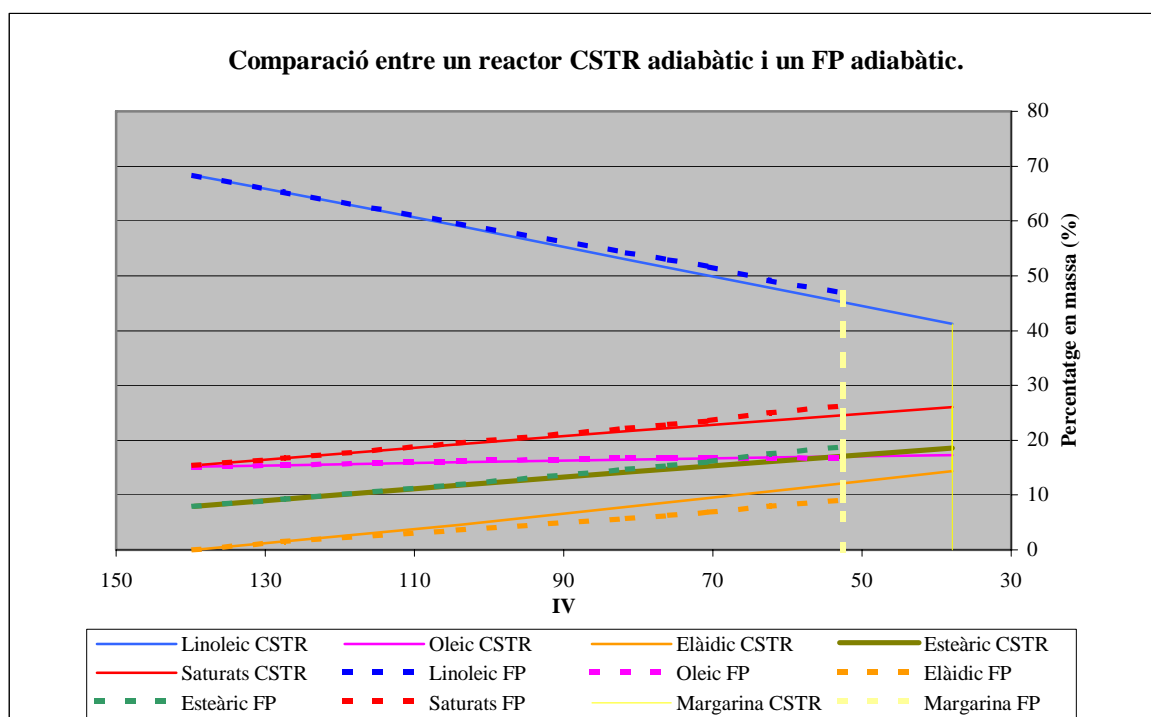


Figura 6.2- Comparació entre un reactor CSTR adiabàtic i un FP adiabàtic

Observem com en un flux pistó adiabàtic hi ha una major formació de tots els components excepte de monoinsaturats que en el cas d'un CSTR adiabàtic.

També podem veure com la margarina que podríem elaborar en ambdós casos no és gaire saludable, ja que té una gran quantitat d'àcid elàidic. Si s'hagués d'escollir entre els dos ens quedariem amb el flux pistó adiabàtic per la seva menor quantitat d'àcid elàidic i per la seva millor relació insaturats/saturats:



- Relació insaturats/saturats CSTR adiabàtic = 2,24
- Relació insaturats/saturats FP adiabàtic = 2,42

6.4- Comparació entre un reactor de mescla completa isotèrmic i un adiabàtic

Per a comparar un CSTR operant de manera isotèrmica i de manera adiabàtica agafarem les dades que hem mostrat en els apartats 6.2 (CSTR isotèrmic) i 6.3 (CSTR adiabàtic) i les compararem a través del gràfic que presentem a continuació:

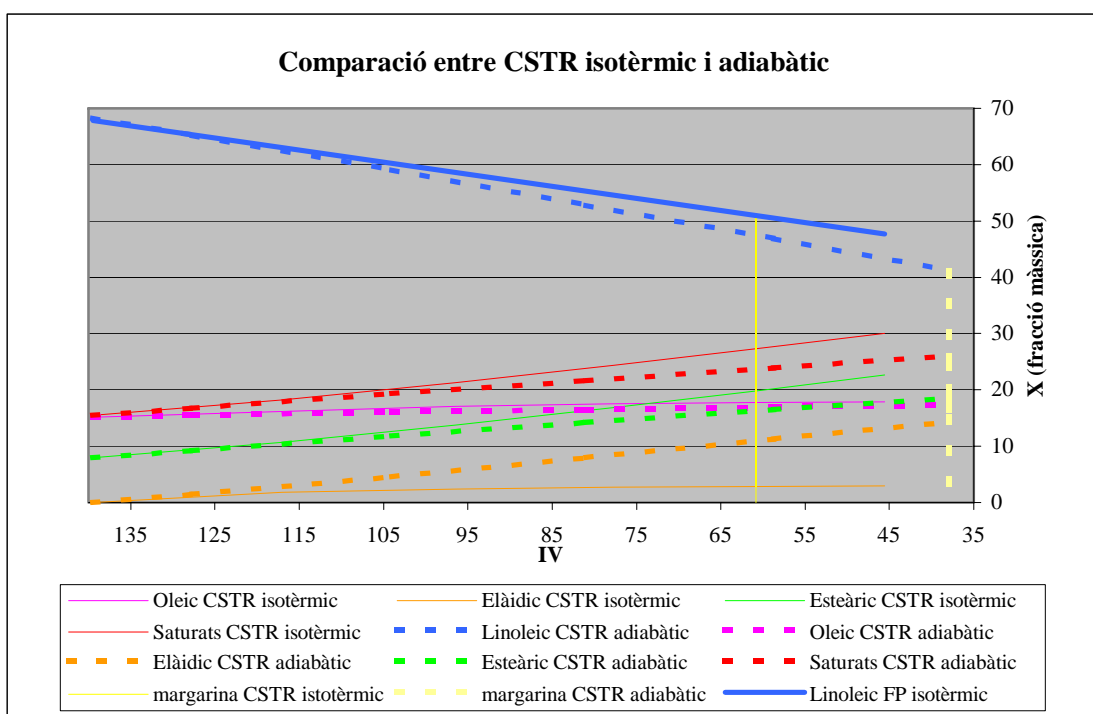


Figura 6.3- Comparació entre un CSTR isotèrmic i un CSTR adiabàtic

Observem com en el cas adiabàtic tots els components es formen més lentament que en el cas isotèrmic excepte l'àcid elàidic, que és molt més gran que en un reactor CSTR isotèrmic.



Si s'hagués d'escollir entre una margarina elaborada amb un reactor CSTR isotèrmic o un adiabàtic s'escolliria el primer pel menor contingut en àcid tipus trans i per la seva millor relació insaturats/saturats respecte el cas adiabàtic:

- Relació insaturats/saturats CSTR isotèrmic = 2,62
- Relació insaturats/saturats CSTR adiabàtic = 2,24

6.5- Comparació entre un reactor flux pistó isotèrmic i un adiabàtic

De la mateixa manera que en el cas anterior, representarem les dades pròpies d'un reactor flux pistó isotèrmic (apartat 6.2) i les d'un reactor flux pistó adiabàtic (apartat 6.3) en un mateix gràfic per a veure les diferències entre els dos.

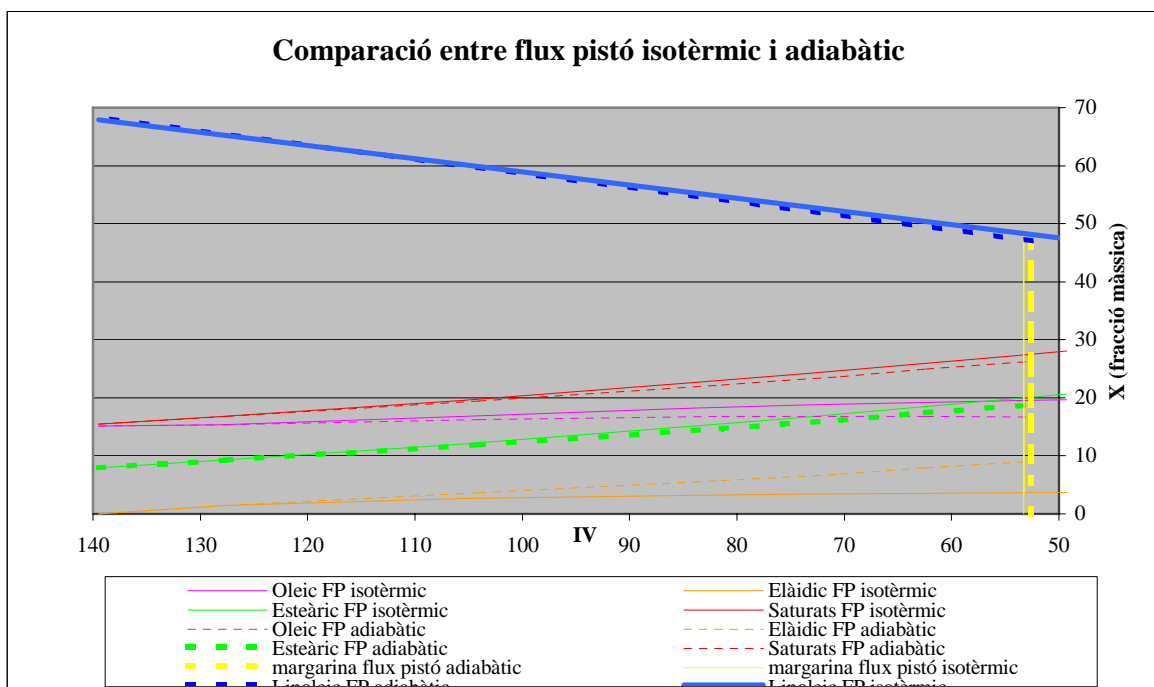


Figura 6.4- Comparació entre un flux pistó isotèrmic i un flux pistó adiabàtic



En aquest gràfic podem veure com en el cas d'un reactor flux pistó isotèrmic hi ha més formació d'àcid linoleic, d'àcid oleic, d'àcid esteàric i d'àcids grassos saturats, sent la formació d'àcid elàidic menor que en el cas adiabàtic. La tendència és la mateixa que en el cas d'un reactor CSTR.

Pel que fa a les margarines que es poden obtenir amb cada un dels reactors escolliríem la d'un reactor flux pistó isotèrmic pel seu menor contingut en àcid tipus trans, ja que la relació insaturats/saturats és molt semblant en els dos casos i per tant no ens permet discriminar cap dels dos tipus de reactor.

- Relació insaturats/saturats FP isotèrmic = 2,47
- Relació insaturats/saturats FP adiabàtic= 2,42

6.6- Elecció de les condicions òptimes per a hidrogenar oli de girasol per a elaborar margarina.

6.6.1- Tipus de reactor

Un cop estudiat cada reactor i la composició de la margarina que tindríem en cada cas ja estem en situació de poder escollir.

Hem vist en els apartats anteriors que en el cas d'un reactor adiabàtic, tant si és CSTR com flux pistó, es forma una gran quantitat d'àcid elàidic, que com ja hem explicat és poc saludable des del punt de vista nutricional. Per tant, el reactor que ens permetria obtenir una millor margarina ha de ser isotèrmic.

Després d'haver escollit si treballem en condicions isotèrmiques o adiabàtiques s'ha de veure si és més adequat un reactor isotèrmic tipus CSTR o tipus flux pistó. Tal com veiem a l'apartat 6.1 és preferible treballar amb un reactor CSTR isotèrmic que amb un flux pistó isotèrmic ja que obtenim una margarina més saludable, amb menys àcid elàidic i amb una relació insaturats/saturats major.



6.6.2- Temperatura

En el nostre cas estudiarem quina de les dues temperatures a les que s'ha treballat és més apropiada per a fabricar margarina.

Per a comparar els casos anteriors, realitzats a 183°C, amb un cas a 210°C, escollirem unes condicions experimentals semblants a aquesta temperatura. Per a simular un cas a alta temperatura farem servir les condicions inicials de l'experiment 5, en el qual la composició a l'entrada del reactor és la mateixa que a l'experiment 8 (1% d'oli, 9% d'hidrogen i 90% de dimetil èter).

Les fraccions màssiques obtingudes al fer la simulació del procés amb un reactor CSTR isotèrmic a 210°C ens mostren que la margarina que obtindríem en aquest cas tindria una quantitat molt gran d'àcid elàidic.

Per tant la millor temperatura per a realitzar la hidrogenació d'oli de gira-sol amb dimetil èter i amb un CSTR isotèrmic és 183°C.

6.6.3- Percentatge d'hidrogen

Un cop escollit el reactor i la temperatura més favorables podem estudiar quin dels percentatges d'hidrogen amb els que hem treballat al laboratori ens permet obtenir una millor qualitat de l'oli hidrogenat.

Simulant les condicions inicials dels experiments 8,9 i 10 podrem saber la composició d'àcids grassos que obtindríem al tenir un 4%, 7% i 9% d'hidrogen. Amb les dades obtingudes de les tres simulacions a 183°C realitzarem un gràfic on es representa el percentatge en massa de cada component de les tres margarines que obtindríem a partir d'aquests processos. Mitjançant aquest gràfic podrem veure quin percentatge d'hidrogen ens permet obtenir una margarina amb millors propietats.



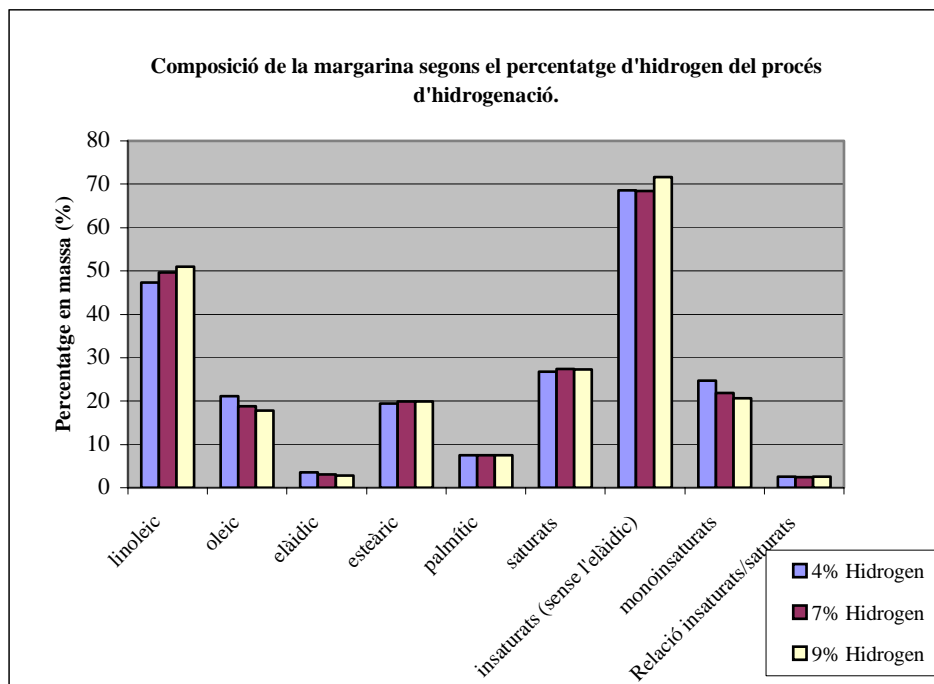


Figura 6.5- Composició de la margarina segons el percentatge d'hidrogen del procés d'hidrogenació.

Analitzant el gràfic podem veure com el percentatge d'àcid elàidic és menor en el procés amb un 9% d'hidrogen. A més a més el percentatge d'àcid linoleic és major en aquest cas que en els altres. Aquest últim aspecte s'ha de tenir en compte ja que l'àcid linoleic és un àcid gras essencial que el nostre organisme necessita i no pot sintetitzar. A més a més, tot i que la relació d'insaturats/saturats sembla la mateixa en els tres casos, és lleugerament superior en el cas d'un 9% d'hidrogen. A continuació mostrem aquests valors:

- Relació insaturats/saturats 4% d'hidrogen = 2,55
- Relació insaturats/saturats 7% d'hidrogen = 2,50
- Relació insaturats/saturats 9% d'hidrogen = 2,62

Per totes les raons anteriors podem considerar que el procés amb un 9% d'hidrogen és l'òptim per aquest procés.

6.6.4- Condicions de treball

A continuació fem un recull de les condicions òptimes per a hidrogenar oli de girasol per a elaborar margarina:



- *Reactor*: Reactor continu de mescla completa (CSTR)
- *Catalitzador*: (0,5%) Pd/Al₂O₃
- *Condicions*: Isotèrmiques
- *Temperatura*: 183°C
- *Percentatge d'hidrogen d'entrada*: 9%
- *Percentatge d'oli d'entrada*: 1%
- *Percentatge de dimetil èter d'entrada*: 90%

6.6.5- Composició de la margarina obtinguda

La margarina obtinguda sota aquestes condicions tindrà les següents característiques:

Característica	Valor
IV	60,86
% Àcid linoleic	50,95
% Àcid oleic	17,80
% Àcid elàidic	2,87
% Àcid esteàric	19,85
% Àcid palmític	7,47
% Àcids saturats	27,33
% Àcids insaturats	71,63
% Àcids monoinsaturats	20,67
Relació Insaturats/Saturats	2,62

Taula 6.3- Característiques de la margarina obtinguda

Aquests valors són els que obtindríem directament a la sortida del reactor. Observem com els percentatges dels components són propis de les margarines existents al mercat (Veure taula apartat 6.1). Aquest fet és molt important tenint en compte que les margarines fabricades a partir del procés convencional s'elaboren després de realitzar varies hidrogenacions consecutives i de fer mescles de components fins aconseguir la composició desitjada. Per tant, hidrogenant l'oli de gira-sol sota les condicions indicades a l'apartat anterior s'aconseguiria una reducció de costos, temps i recursos important.

La conclusió que es pot treure d'aquest estudi és que cal tenir en compte l'aplicació dels solvents supercrítics en el procés d'hidrogenació d'olis vegetals per a elaborar margarina, ja que s'han pogut comprovar en aquest estudi les avantatges d'aquest nou procés proposat respecte el convencional



7- ESTIMACIÓ DE PROPIETATS TERMODINÀMIQUES

7.1- Introducció

En aquest capítol es calculen les propietats termodinàmiques de l'oli de gira-sol necessàries per dur a terme correctament la simulació.

Només s'han d'estimar les propietats de l'oli de gira-sol ja que la resta de compostos que apareixen a la simulació (hidrogen i dimetil èter) ja vénen a la base de dades del simulador.

Les propietats que s'han estimat són les següents:

- Punt d'ebullició normal dels triglicèrids.
- Temperatura crítica dels triglicèrids.
- Pressió crítica dels triglicèrids.
- Volum crític dels triglicèrids.
- Factor accèntric dels triglicèrids.
- Factor de compressibilitat crític dels triglicèrids.
- Temperatura crítica de l'oli de gira-sol.
- Volum crític de l'oli de gira-sol.
- Pressió crítica de l'oli de gira-sol.

Per fer aquests càlculs s'ha considerat que l'oli de gira-sol és una mescla de triglicèrids de composició (en pes):

Component	Nom comú	Composició % pes
Gliceril tripalmitat	Tripalmitina	7
Gliceril triestearat	Triestearina	5
Gliceril trioleat	Trioleïna	19
Gliceril trilinolenat	Trilinolenina	1
Gliceril trilinoleat	Trilinoleïna	68

Taula 7.1- Composició de l'oli de gira-sol. [25]



7.2- Càlculs

Seguidament es calculen les propietats que s'han comentat anteriorment.

7.2.1- Càlcul dels punts d'ebullició normals dels triglicèrids

Yu et al. tabulen alguns d'aquests punts d'ebullició:

Compost	T _b (K)
Tripalmitina	798,5
Triestearina	816,3
Trioleina	783,3

Taula 7.2- Temperatures d'ebullició segons bibliografia. [26]

Els altres punts d'ebullició es calculen amb la següent expressió:

$$T_b = 198 + \sum \Delta_b \quad (7.1) \quad [27]$$

T_b és la temperatura d'ebullició en K i Δ_b és la contribució de cada grup de la molècula en K i està tabulada a la Figura E.1 (Annex E)

7.2.2- Càlcul de les temperatures crítiques dels triglicèrids

S'utilitza el mètode d'Ambrose:

$$T_c = T_b \cdot \left[1 + \left(1,242 + \sum \Delta_T \right)^{-1} \right] \quad (7.2) \quad [27]$$



T_c és la temperatura crítica en K, T_b és la temperatura d'ebullició normal calculada anteriorment i Δ_T és la contribució de cada grup de la molècula a la Figura E.1 (Annex E)

7.2.3- Càlcul de les pressions crítiques dels triglicèrids

També s'utilitza el mètode d'Ambrose segons el qual, la pressió crítica es calcula com:

$$P_c = M \cdot (0,339 + \sum \Delta_p)^{-2} \quad (7.3) \text{ [27]}$$

P_c és la pressió crítica en bar, M és la massa molecular en g/mol i Δ_p és la contribució de cada grup de la molècula a la Figura E.1 (Annex E).

7.2.4- Càlcul dels volums crítics dels triglicèrids

El mètode d'Ambrose pel volum crític diu que:

$$V_c = 40 + \sum \Delta_v \quad (7.4) \text{ [27]}$$

V_c és el volum crític en cm^3/mol i Δ_v és la contribució de cada grup de la molècula a la Figura E.1 (Annex E)

7.2.5- Càlcul dels factors accèntrics dels triglicèrids

Una de les correlacions més utilitzades per calcular el factor accèntric és:

$$\omega = \frac{3}{7} \cdot \frac{\theta}{1-\theta} \cdot \log P_c - 1 \quad (7.5) \text{ [27]}$$



ω és el factor accèntric, θ és el quocient T_b/T_c (K/K) i P_c és la pressió crítica en bar.

7.2.6- Càlcul dels factors de compressibilitat crítics dels triglicèrids

El factor de compressibilitat crític es pot calcular a partir de la pressió crítica, el volum crític i la temperatura crítica de la forma següent:

$$P_c \cdot V_c = Z_c \cdot R \cdot T_c \quad \rightarrow \quad Z_c = \frac{P_c \cdot V_c}{R \cdot T_c} \quad (7.6) \quad [27]$$

Les propietats termodinàmiques trobades pels components de l'oli de gira-sol es poden resumir en forma de taula.

Compost	T _b (K)	T _c (K)	P _c (bar)	V _c (cm ³ /mol)	ω	Z _c
Tripalmitina	798,5	889,1	5,09	2916,8	1,670	0,201
Triestearina	816,3	901,0	4,58	3247,4	1,732	0,199
Trioleina	783,3	867,2	4,82	3127,4	1,734	0,209
Trilinolenina	808,3	900,7	5,35	2887,4	1,729	0,206
Trilinoleina	795,8	883,8	5,07	3007,4	1,732	0,208

Taula 7.3- Resum de propietats termodinàmiques.



7.2.7- Càlcul de la temperatura crítica de l'oli de gira-sol

7.2.7.1- Mètode de Li

La temperatura crítica segons Li es calcula:

$$T_{cT} = \sum_j \phi_j \cdot T_{cj} \quad (7.7) \text{ [27]}$$

T_{cT} és la temperatura crítica de la mescla, T_{cj} és la temperatura crítica del component j i ϕ_j val:

$$\phi_j = \frac{y_j \cdot V_{cj}}{\sum_i y_i \cdot V_{ci}} \quad (7.8) \text{ [27]}$$

y_j és la fracció molar del component j i V_{cj} és el volum crític del component j .

7.2.7.2- Mètode de Chueh & Prausnitz

Segons Chueh & Prausnitz la temperatura crítica d'una mescla val:

$$T_{cT} = \sum_j \theta_j \cdot T_{cj} + \sum_i \sum_j \theta_i \cdot \theta_j \cdot \tau_{ij} \quad (7.9) \text{ [27]}$$

T_{cT} és la temperatura crítica de la mescla, T_{cj} és la temperatura crítica del component j , θ_j és la fracció superficial i τ_{ij} és un paràmetre d'interacció.



7.2.8- Càlcul del volum crític de l'oli de gira-sol

En aquest cas el volum crític pel mètode de Chueh & Prausnitz es calcula segons:

$$V_{cT} = \sum_j \theta_j \cdot V_{cj} + \sum_i \sum_j \theta_i \cdot \theta_j \cdot v_{ij} \quad (7.10) \quad [27]$$

V_{cT} és el volum crític de la mescla, V_{cj} és el volum crític del component j , θ_j és la fracció superficial i v_{ij} és un paràmetre d'interacció.

7.2.9- Càlcul de la pressió crítica de l'oli de gira-sol

El mètode de Chueh & Prausnitz es basa amb els valors de T_{Cm} , V_{Cm} i amb l'equació d'estat de Redlich-Kwong. Així l'expressió usada pel càlcul és:

$$P_{cT} = \frac{R \cdot T_{cT}}{V_{cT} - b_m} - \frac{a_m}{T_{cT}^{1/2} \cdot V_{cT} \cdot (V_{cT} + b_m)} \quad (7.11) \quad [27]$$

R és la constant dels gasos, T_{cT} és la temperatura crítica de la mescla calculada anteriorment, V_{cT} és el volum crític calculat abans. La resta són coeficients de mescla i les expressions per calcular-los es troben a l'annex E.

Les propietats termodinàmiques calculades per la mescla de triglicèrids es poden resumir en la taula següent:

Propietat	Li	Chueh & Prausnitz
T_{cT} (K)	881,9	879,7
V_{cT} (cm ³ /mol)	-	3179,8
P_{cT} (bar)	-	3,1

Taula 7.4- Resum de propietats termodinàmiques de la mescla de triglicèrids.



8- CONDICIONS DE FASE ÚNICA AL REACTOR

8.1- Introducció

En aquest capítol s'analitzaran les condicions d'operació de pressió i temperatura idònies pel reactor. A l'entrada del reactor es necessita que la mescla d'hidrogen, oli i dimetil èter (solvent) estigui en condicions supercrítiques. També és molt important que durant la hidrogenació de l'oli la mescla no condensi.

Per veure quines són les condicions d'operació més favorables es fan servir diagrames de composició ternaris oli - hidrogen - dimetil èter a diferents pressions i temperatures. És important localitzar la zona supercrítica dins del diagrama ternari per així poder determinar les millors condicions de treball que ens assegurin en tot moment fase vapor a l'interior del reactor.

En un diagrama ternari de composicions es poden distingir quatre zones: zona líquida, zona vapor, zona bifàsica i zona supercrítica. A la figura següent es poden diferenciar les quatre zones esmentades anteriorment.

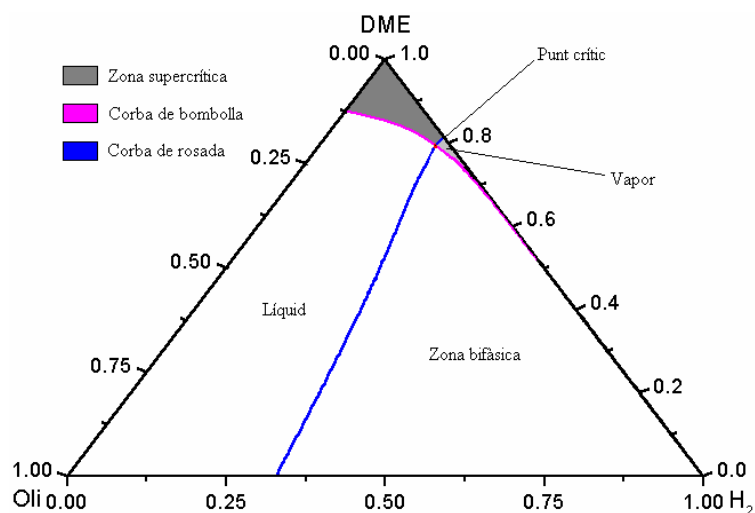


Figura 8.1- Diagrama ternari del sistema Oli - H₂ - DME.



8.2- Entrada al reactor

S'han realitzat diversos diagrames ternaris canviant les condicions de pressió i temperatura a l'entrada del reactor. S'ha fet servir el simulador Hysys 2.4.1 Build 3870 amb el model de Peng-Robinson [28]. A l'annex F s'explica amb més detall quins passos s'han seguit en la realització d'aquests diagrames. Els resultats obtinguts es resumeixen a la figura següent.

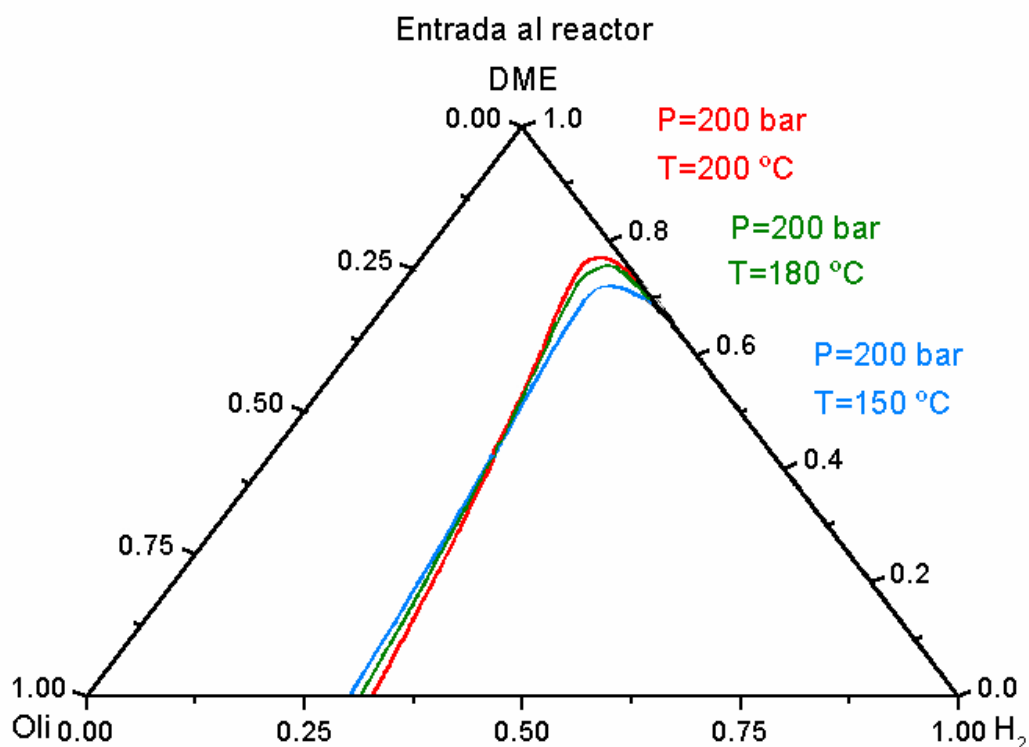


Figura 8.2- Diagrames ternaris a l'entrada del reactor.

8.3- Sortida del reactor

També s'han fet varis diagrames ternaris simulant les condicions de sortida del reactor (composició, temperatura i pressió post hidrogenació). Els resultats es poden veure en el gràfic que hi ha a continuació.



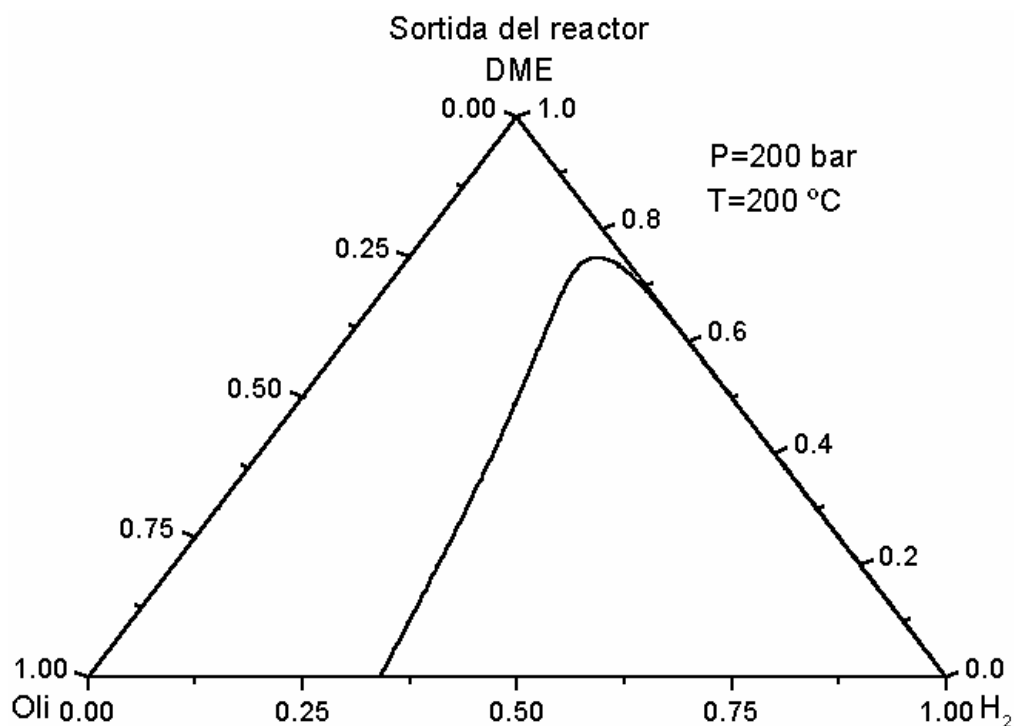


Figura 8.3- Diagrames ternaris a la sortida del reactor.

8.4- Altres diagrames

També es fan diagrames amb altres solvents com per exemple el propà. Els resultats es troben a l'annex F.

8.5- Anàlisi dels resultats

Es pot observar que fixada una pressió el fet d'augmentar la temperatura fa que la zona d'una sola fase (zona supercrítica) sigui més gran i per tant el rang de composicions oli – hidrogen – solvent també ho sigui. Tot i això la temperatura no es pot augmentar tant com es vulgui per diverses raons com ara el cost energètic que suposaria, la possible degradació dels productes, etc.



Per altra banda també es veu que per sota d'una certa temperatura (havent fixat la pressió prèviament) no s'aconsegueix obtenir un diagrama amb zona supercrítica cosa que implica que no es pot arribar a condicions supercrítiques.

Finalment s'arriba a la conclusió que s'ha de treballar al voltant dels 200 °C de temperatura i 200 bar de pressió. En aquestes condicions les mescles oli – hidrogen – solvent que es poden fer en zona supercrítica es troben a continuació.

Component	Composició (% molar)
Oli de gira-sol	1-2
Hidrogen	5-20
Solvent (DME)	78-94

Taula 8.1- Mesclures oli – hidrogen – solvent a 200 °C i 200 bar.



9- SIMULACIÓ DEL PROCÉS

9.1- Introducció

En aquest capítol s'explica detalladament com s'ha dut a terme la simulació de tot el procés. La simulació s'ha realitzat amb el simulador comercial Hysys 2.4.1 Build 3870.

S'han estudiat tres simulacions alternatives que es diferencien entre si en la manera de reciclar la matèria prima. L'objectiu d'aquestes alternatives no és trobar el procés òptim sinó que s'ha fet per intentar millorar al màxim la simulació.

A partir de la simulació del procés es poden deduir els balanços de matèria i energia de cada equip i de tot el sistema general i per tant es pot realitzar el disseny dels equips.

9.2- Simulació [28]

9.2.1- Introducció

En termes generals la simulació conté quatre parts ben diferenciades :

Mescla de les matèries primes: es mesclen l'oli, l'hidrogen i el DME i es bombegen i s'escalfen fins a l'obtenció de condicions supercrítiques.

Reacció: es produeix la hidrogenació parcial de l'oli de gira-sol.

Separació: se separa el DME i l'hidrogen per una banda i l'oli hidrogenat per una altra. La part de la separació consisteix en 2 etapes flash.



Recirculació: es recicla part de l'hidrogen i del DME per fer més econòmic el procés.

9.2.2- Realització de la simulació

En aquest capítol només es comenta la simulació que s'ha agafat com a definitiva. A l'annex 3 hi ha més informació sobre la resta de simulacions alternatives.

Els equips que s'han fet servir en la simulació es troben a continuació.

Equip	Nº
Dipòsits de matèria prima	3
Compressor	2
Bombes	3
Intercanviadors de calor	6
Mescladors	2
Absorbidor	1
Vàlvules	3
Reactor	1
Flash	2
Dipòsit de producte final	1
Recirculació	2

Taula 9.1- Llistat d'unitats utilitzades a la simulació.

La utilització de totes aquestes unitats per fer la simulació no implica necessàriament que siguin equips reals de la planta. Per exemple, els mescladors com a tals no existeixen sinó que són confluències de canonades. Un altre exemple pot ser l'absorbidor que s'ha posat per simular un mesclador estàtic



A continuació es presenta un esquema del flowsheet simplificat en entorn Hysys.

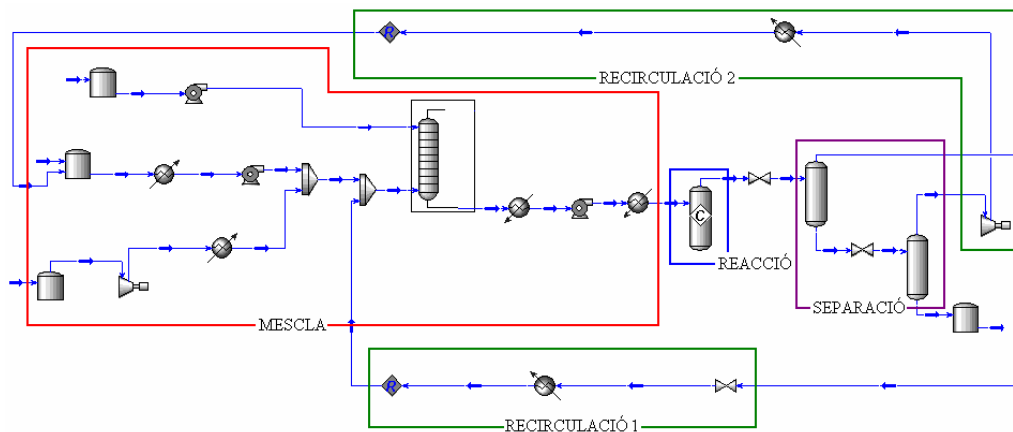


Figura 9.1- Flowsheet simplificat de la simulació.

Els *dipòsits de matèria prima* es col·loquen en l'entorn de simulació i no requereixen cap tipus de consideració.

Els *compressors* serveixen per elevar la pressió de l'hidrogen fresc des de 30 bar fins a uns 150 bar i per elevar la pressió del DME reciclat a 12 bar. L'únic paràmetre que cal fixar és la pressió de sortida de la corrent, la resta venen definits per defecte.

Les *bombes* es fan servir per augmentar la pressió de l'oli de gira-sol des de 1 bar fins a 80 bar, per augmentar la pressió del DME de 10 bar a 80 bar i per augmentar la pressió de la mescla oli – hidrogen – DME des de 80 bar fins a 200 bar. L'únic paràmetre que cal fixar és la pressió de sortida de la corrent, la resta venen definits per defecte.

Els *intercanviadors de calor* es simulen com a calentadors (*heaters*) o refredadors (*coolers*) segons s'hagi d'escalfar o refredar el fluid en qüestió. Els únics paràmetres que s'han de fixar són la temperatura de sortida i les pèrdues de càrrega. S'ha suposat en tot moment que les pèrdues de càrrega en els intercanviadors és 0.



Els *mescladors* es col·loquen en l'entorn de simulació i no requereixen cap tipus de consideració. Els càlculs de mescla es fan directament sense necessitat de tocar res.

L'*absorbidor* s'ha col·locat per simular un mesclador estàtic ja que és l'objecte que més s'assembla. També s'hagués pogut fer amb un mesclador normal i els resultats obtinguts haurien sigut els mateixos. S'han buscat unes condicions d'operació de l'absorbidor favorables amb l'objectiu de què la mescla contingui certa quantitat d'hidrogen (de l'ordre d'un 6% en mols). Amb una pressió de 80 bar i a temperatura ambient s'aconsegueix una bona mescla dels tres components.

Les *vàlvules* es posen per regular els cabals a l'entrada i sortida de les etapes de separació flash. L'únic paràmetre que s'ha de fixar és l'increment de pressió que experimenta el fluid al passar a través.

A l'interior del *reactor* té lloc la hidrogenació de l'oli de gira-sol. Aquest reactor s'ha simulat com un reactor de conversió ja que amb les dades cinètiques disponibles els resultats obtinguts no eren favorables. Així doncs l'estudi del reactor es realitzarà apart.

El procés de separació consta de dues etapes *flash*. Els paràmetres importants que s'han de fixar són la pressió a l'entrada del flash (mitjançant la regulació de la vàlvula corresponent) i l'energia extreta (refredament). L'objectiu ha de ser obtenir la màxima quantitat de DME i d'hidrogen per caps sense arrossegar gotes d'oli. Amb la regulació de la vàlvula es pot controlar la pressió i amb l'energia extreta es controla la temperatura. Si es disminueix la pressió i la temperatura s'obtenen millors resultats en la separació.

El *dipòsit de producte final* es col·loca en l'entorn de simulació per guardar el producte obtingut. Es manté el dipòsit a una temperatura constant de 60 °C mitjançant refrigeració.



Es *reciclen* dues corrents de matèria prima (el que s'obté per caps dels dos flash). La primera corrent conté bàsicament DME amb impureses d'hidrogen i la segona corrent és hidrogen.

Per fer les recirculacions es parteix del flowsheet normal (sense recirculacions). En el cas escollit s'han de realitzar dues recirculacions amb l'ordre que es vulgui. La manera de fer aquestes recirculacions és la següent:

- 1.- S'introdueix la unitat lògica *recycle* en l'entorn de simulació.
- 2.- Es crea una còpia de la corrent que es vol reciclar.
- 3.- Es tria la opció *solver holding* (pausa la simulació).
- 4.- S'afegeix la corrent copiada en el punt de recirculació.
- 5.- Es modifica la quantitat de matèria prima fresca perquè quadri el balanç.
- 6.- Es connecta la unitat *recycle* amb la corrent copiada.
- 7.- Es tria la opció *solver active* (activa la simulació).

Acabada la simulació es poden fer tots els balanços de matèria i d'energia així com la matriu de corrents. Els resultats es presenten a sobre dels plànols corresponents.





10- DISSENY DEL REACTOR

10.1- Introducció

En aquest capítol s'explica com s'ha efectuat l'estudi, la simulació i el disseny del reactor d'hidrogenació. Els càlculs necessaris s'han realitzat amb el programa informàtic Polymath 5.1. ja que el simulador Hysys donava problemes.

L'estudi del reactor inclou diversos casos: CSTR (Continuous Stirred Tank Reactor) , PF (Plug Flow), isotèrmic i adiabàtic. Tots aquests casos es troben resolts a l'annex H i en aquest capítol només es parlarà del reactor tubular (PF) isotèrmic que és el que s'ha triat com a millor.

Els resultats obtinguts indiquen que per fer més petita la quantitat de gliceril trielaidat un reactor CSTR és millor que un reactor de mescla perfecta (CSTR). Tot i això s'escull un reactor tubular de flux pistó (PF) ja que la diferència de composició en elaidat és petita i a més, la composició en saturats (suma d'elaidat i estearat) és més petita en el cas del reactor PF.

També és important comentar que es tria un reactor tubular per motius pràctics perquè al treballar a elevades pressions (200 bar) és més còmode un reactor tubular que no pas un de mescla perfecta (els agitadors mecànics a altes pressions donen problemes).

El valor mínim d'elaidat s'aconsegueix amb les condicions de treball adiabàtiques tot i que hi ha molt poca diferència amb el cas isotèrmic. S'escullen condicions isotèrmiques ja que la suma de les composicions d'elaidat i estearat és menor i a més a més pel fet que el cas isotèrmic suposa la possibilitat de controlar en tot moment la temperatura.



També es pot afirmar que és millor treballar a temperatures elevades ja que la quantitat d'elaidat és menor. S'ha de vigilar perquè el fet d'augmentar la temperatura implica un augment considerable de la quantitat d'estearat i per tant s'ha de buscar un equilibri entre un percentatge baix d'elàidic i un percentatge acceptable d'estearat. Finalment la temperatura escollida és de 215 °C

Se sap que a major índex de iode menys quantitat de gliceril trielaidat per tant, es fixa l'índex de iode final de l'oli hidrogenat en 95 valor acceptable segons King [24].

A la hora de fer els balanços i les reaccions només es consideraran els triglicèrids de l'àcid linoleic, oleic, elàidic i esteàric. La composició de la resta és constant.

10.2- Reactor tubular isotèrmic

A l'hora de fer els càlculs s'ha de tenir en compte que la resolució d'un reactor de tipus PF implica un problema matemàtic d'equacions diferencials ordinàries.

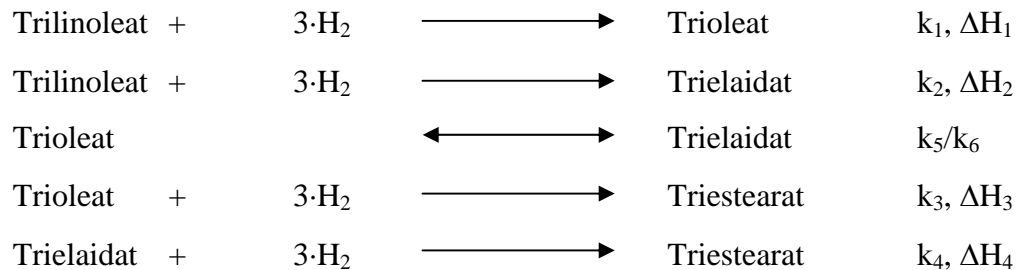
Les constants cinètiques utilitzades s'agafen d'un cas semblant d'hidrogenació d'oli de gira-sol en condicions supercrítiques. Aquestes dades es recullen a continuació en forma de taula.

$k_i = \exp(A - B/T)$	A	B (K)	k_i a 444 K	k_i a 490 K
k_1 [$\text{mol}^{-0.5} \cdot \text{m}^{4.5} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$]	0,479	4317	$1,004 \cdot 10^{-4}$	$2,69 \cdot 10^{-4}$
k_2 [$\text{mol}^{-0.5} \cdot \text{m}^{4.5} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$]	-	-	$2,930 \cdot 10^{-6}$	-
k_3 [$\text{mol}^{-1} \cdot \text{m}^6 \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$]	57,220	31964	$0,277 \cdot 10^{-5}$	$2,38 \cdot 10^{-4}$
k_4 [$\text{mol}^{-1} \cdot \text{m}^6 \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$]	26,510	17902	$0,277 \cdot 10^{-5}$	$3,677 \cdot 10^{-5}$
k_5 [$\text{mol}^{-0.5} \cdot \text{m}^{4.5} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$]	1,346	4205	$3,469 \cdot 10^{-4}$	$7,391 \cdot 10^{-4}$
k_6 [$\text{mol}^{-0.5} \cdot \text{m}^{4.5} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$]	-6,513	-	$1,456 \cdot 10^{-3}$	-

Taula 10.1- Dades cinètiques d'hidrogenació d'oli de gira-sol. [16]



L'esquema de reaccions per les constants anteriors és el següent:



Les equacions que s'introdueixen en el programa es troben a continuació:

Differential equations as entered by the user

```
[1] d(FI)/d(w) = rI
[2] d(Fo)/d(w) = ro
[3] d(Fe)/d(w) = re
[4] d(Fs)/d(w) = rs
[5] d(Fh)/d(w) = rh
```

Explicit equations as entered by the user

```
[1] v0 = 32999e-2
[2] cI = FI/v0
[3] Ea6 = 6972e-2
[4] ch = Fh/v0
[5] co = Fo/v0
[6] Ea1 = 3589243e-2
[7] A01 = 581e-2
[8] Ea3 = 26576148e-2
[9] Ea4 = 14884439e-2
[10] R = 831434e-5
[11] T = 48815e-2
[12] k1 = A01*exp(-Ea1/(R*T))
[13] A03 = 255e+23
[14] A04 = 117e+10
[15] A05 = 1383e-2
[16] A06 = 534e-5
[17] k2 = k1/4
[18] k3 = A03*exp(-Ea3/(R*T))
[19] k4 = A04*exp(-Ea4/(R*T))
[20] Ea5 = 3496205e-2
[21] k6 = A06*exp(-Ea6/(R*T))
[22] k5 = A05*exp(-Ea5/(R*T))
[23] Fln = 14312e-4
[24] Fsol = 12850
[25] Fp = 10839e-3
[26] ce = Fe/v0
[27] rI = -k1*cl*ch^(1/2)-k2*cl*ch^(1/2)
[28] ro = k1*cl*ch^(1/2)-k5*co*ch^(1/2)+k6*ce*ch^(1/2)-k3*co*ch
[29] rs = k3*co*ch+k4*ce*ch
[30] rh = -3*k1*cl*ch^(1/2)-3*k2*cl*ch^(1/2)-3*k3*co*ch-3*k4*ce*ch
[31] Ft = FI+Fo+Fe+Fs+Fh+Fp+Fln+Fsol
[32] cs = Fs/v0
[33] Fm = FI*8794e-4+Fo*8855e-4+Fe*8855e-4+Fs*8915e-4+Fh*2e-3+Fp*8073e-4+Fln*8734e-4+Fsol*4607e-5
[34] cIn = Fln/v0
[35] Thau = (w/(Fm*1000))*3600
[36] cp = Fp/v0
[37] ch0 = 259732113094e-11
[38] coli = cl+co+ce+cs+cIn+cp
[39] xIn = cIn/coli
[40] xp = cp/coli
[41] xI = cl/coli
[42] xo = co/coli
[43] xe = ce/coli
[44] xs = cs/coli
[45] PM = xI*8794e-1+xo*8855e-1+xe*8855e-1+xs*8915e-1+xp*8073e-1+xIn*8734e-1
```



```

[46] cmoli = (cl+co+ce+cs+cln+cp)*PM
[47] xml = (cl*8794e-1)/cmoli
[48] xmo = (co*8855e-1)/cmoli
[49] xme = (ce*8855e-1)/cmoli
[50] xms = (cs*8915e-1)/cmoli
[51] xmp = (cp*8073e-1)/cmoli
[52] xmln = (cln*8734e-1)/cmoli
[53] IV0 = 130
[54] IVf = IV0-((ch0-ch)*25381e-2*100)/(coli*PM)
[55] re = k2*cl*ch^(1/2)+k5*co*ch^(1/2)-k6*ce*ch^(1/2)-k4*ce*ch
[56] HI = -254
[57] Ho = -123
[58] He = -120
[59] A1 = 34668e-3
[60] B1 = 70293e-6
[61] C1 = 16530e-8
[62] D1 = -176675e-12
[63] E1 = 49313e-15
[64] A2 = 25399e-3
[65] B2 = 20178e-6
[66] C2 = -38549e-9
[67] D2 = 3188e-11
[68] E2 = -87585e-16
[69] T0 = 150+27315e-2
[70] Cp = (9e-1*(A1+B1*T0+C1*T0^2+D1*T0^3+E1*T0^4+2e-2)+1e-1*(A2+B2*T0+C2*T0^2+D2*T0^3+E2*T0^4))/1000
[71] dT = T-T0

```

Les equacions diferencials ordinàries que s'utilitzen són les característiques del balanç de matèria d'un reactor PF [36].

$$\frac{dF_{linoleic}}{dW} = r_{linoleic} \quad (10.1) \text{ [36]}$$

$$\frac{dF_{oleic}}{dW} = r_{oleic} \quad (10.2) \text{ [36]}$$

$$\frac{dF_{elaidic}}{dW} = r_{elaidic} \quad (10.3) \text{ [36]}$$

$$\frac{dF_{estearic}}{dW} = r_{estearic} \quad (10.4) \text{ [36]}$$

$$\frac{dF_{hidrogen}}{dW} = r_{hidrogen} \quad (10.5) \text{ [36]}$$

F_x és el flux molar en $\text{mol}\cdot\text{s}^{-1}$ de cada component, W és la quantitat de catalitzador en kg i r_x és la velocitat de cada component.

La resta d'equacions introduïdes en el programa es comenten a l'annex H.



10.3- Resultats

Com ja s'ha comentat a la introducció, s'escull una temperatura de 215 °C.

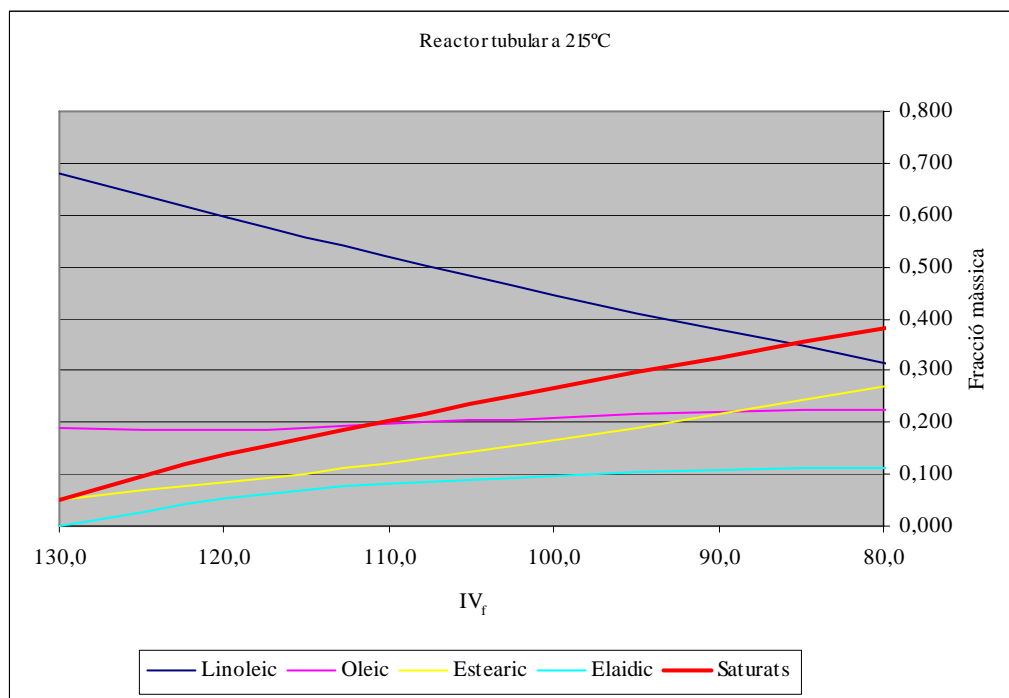


Figura 10.1- Evolució de les composicions pel reactor tubular a 215 °C.

A la taula següent es mostra l'evolució de les composicions en funció de l'índex de iode pel reactor tubular a 215 °C.

Tubular 215 °C					
IV	X _{linoleic}	X _{oleic}	X _{esteàric}	X _{elàidic}	X _{saturats}
130,0	0,680	0,190	0,050	0,000	0,050
119,8	0,596	0,185	0,085	0,054	0,139
110,3	0,522	0,196	0,121	0,081	0,203
99,9	0,446	0,209	0,166	0,098	0,265
89,9	0,378	0,219	0,215	0,108	0,323
79,8	0,314	0,224	0,269	0,113	0,382

Taula 10.2- Fraccions molars en funció de l'IV a 215°C.



Per un índex de iode de 95 i condicions isotèrmiques s'obtenen els següents resultats per a una producció de 1000 tones/any:

Isotèrmic i IV=95					
% esteàric	% elàidic	% saturats	massa catalitzador (kg)	T (°C)	τ (s)
5,65	11,52	17,18	363,6	180	1821
6,15	12,23	18,39	321,1	185	1608
6,97	12,79	19,77	280,5	190	1405
8,26	13,11	21,36	240,9	195	1207
10,12	13,06	23,18	202,4	200	1014
12,60	12,59	25,18	165,6	205	830
15,61	11,67	27,28	132,2	210	662
18,97	10,38	29,35	103,2	215	517

Taula 10.3- Resultats isotèrmic i IV=95.

Resumint, el reactor serà de tipus PF treballarà isotèrmicament a una temperatura de 215 °C i la hidrogenació es pararà a un índex de iode de 95. La massa de catalitzador serà de 103,2 kg. i el temps espacial $\tau = 517$ s. En aquestes condicions la composició en pes de l'oli de gira-sol a la sortida del reactor serà:

Component	Nom comú	Composició % pes
Gliceril tripalmitat	Tripalmitina	7
Gliceril triestearat	Triestearina	19
Gliceril trioleat	Trioleïna	22
Gliceril trielaidat	Trielaidina	10
Gliceril trilinolenat	Trilinolenina	1
Gliceril trilinoleat	Trilinoleïna	41

Taula 10.4- Composició final de l'oli hidrogenat.



10.4- Disseny

El reactor estarà format per una carcassa exterior i una sèrie de tubs interiors en forma de U. Per qüestions pràctiques de comoditat a la hora de buidar i netejar el reactor s'ha decidit que el catalitzador anirà per fora dels tubs. El fluid d'intercanvi de calor serà aigua líquida saturada a 150 °C que en rebre energia del focus calent passarà a estat vapor. A continuació hi ha un possible croquis del reactor.

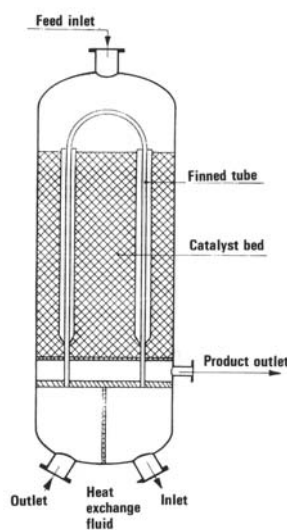


Figura 10.2- Croquis del reactor d'hidrogenació. [30]

El disseny del reactor es realitzarà segons el mètode *Multitubular Reactor: Catalyst Outside Tubes* descrit per MISSEN al capítol 21[31]. Aquest mètode està explicat en detall a l'annex H.

Per necessitats d'intercanvi de calor amb tres tubs en forma de U (doble pas) és suficient per mantenir la temperatura constant a 215 °C.

Tot i això, és interessant col·locar més tubs per poder refredar el reactor en un temps acceptable quan es vulgui canviar el catalitzador. Per tant, es col·locarà un feix de 25 tubs que ens asseguraran un bon refredament del catalitzador a l'hora de descarregar-lo.



U ($W \cdot m^{-2} \cdot ^\circ C^{-1}$)	$S_{lateral,tubs}$ (m^2)	ΔT_m ($^\circ C$)	F_i ($mol \cdot s^{-1}$)	$-\Delta H_i$ ($J \cdot mol^{-1}$)	N_t
320	0,31479	35	0,01631	254000	25
			0,01631	254000	
			0,00845	123000	
			0,00408	120000	

Taula 10.5- Resultats del disseny tèrmic del reactor.

Per acabar el disseny del reactor es calcula el gruix de la carcassa del reactor com si fos un cilindre amb la següent fórmula.

$$t = \frac{P \cdot R}{S \cdot E - 0,6 \cdot P} + 1 \quad (10.6) \text{ [32]}$$

t és el gruix de la carcassa, P és la pressió de disseny del reactor, R és el radi de la carcassa, S és l'esforç admissible del material i E l'eficiència de la junta.

El valor que s'obté es troba a la taula següent:

$P_{treball}$ (bar)	$P_{disseny}$ (bar)	R (mm)	S (bar)	E	t (mm)
200	220	219	1200	1	45,1

Taula 10.6- Resultats del disseny mecànic del reactor.

Com a element de seguretat s'haurà de posar una vàlvula de seguretat. Consisteix bàsicament en un ressort que manté un disc pressionat contra un seient, tancant la sortida del fluid fins que la pressió del sistema és capaç de vèncer la pressió exercida pel ressort.



11- DISSENY DE LA RESTA D'EQUIPS

11.1- Introducció

En aquest annex s'explica com s'han dissenyat els diferents equips de la planta. A la taula següent es troben resumits tots els equips existents.

Tipus d'equip	Nº unitats	Nom de l'equip	Tipus
Intercanviador de calor	5	E-501	Tubs i carcassa
		E-502	Tubs i carcassa
		E-503	Tubs i carcassa
		E-504	Tubs i carcassa
		E-505	Tubs i carcassa
Recipients	7	V-501	Dipòsit de matèria prima
		V-502	Dipòsit de matèria prima
		V-503	Dipòsit pulmó
		V-504	Dipòsit de producte acabat
		F-501	Flash cilíndric
		F-502	Flash cilíndric
		R-501	Reactor tubular
Bombes	3	P-501	Dosificadora
		P-502	Dosificadora
		P-503	Diafragma
Compressors	2	K-501	Booster
		K-502	De membrana
Mesclador	1	MIX-501	Estàtic

Taula 11.1- Equips existents a la planta.



Per realitzar el disseny tèrmic dels intercanviadors s'ha utilitzat el mètode de Kern.[33],[34]. També s'ha fet el disseny mecànic d'un dels intercanviadors segons el codi ASME Secció VIII Divisió 1 [35] (Annex J)

També s'ha de fer el disseny de quatre dipòsits diferents: dipòsit d'emmagatzematge de l'oli de gira-sol, dipòsit d'emmagatzematge del DME, dipòsit pulmó per l'hidrogen i dipòsit d'emmagatzematge de producte final.

Per altra banda, s'han de dissenyar els dos separadors flash existents en l'etapa de separació del producte final.

Finalment també es fa el disseny de les bombes, compressors, del mesclador i es comenten les necessitats de serveis auxiliars.

11.2- Disseny dels intercanviadors de calor

Les funcions dels diversos equips són les següents:

E-501: S'encarrega d'assegurar que en tot moment el dimetil èter es manté en fase líquida. Això es fa perquè la bomba P-502 que hi ha a continuació no s'espalli per culpa de les bombolles de gas.

E-502: El seu objectiu és pujar la temperatura de la mescla oli – hidrogen – DME fins als 215 °C per tal de tenir condicions de fluid supercrític.

E-503: La seva finalitat és condensar i refredar la corrent de DME amb hidrogen dissolt per poder-la reciclar a l'entrada del mesclador estàtic.

E-504: Serveix per baixar la temperatura de l'oli hidrogenat a uns 60 °C.



E-505: S'encarrega de condensar i refredar la corrent de DME.

11.2.1- Intercanviador E-501

Paràmetre	Unitats	Símbol	Valor
Temperatura inicial del fluid calent	°C	T_{h0}	25
Temperatura final del fluid calent	°C	T_{hf}	20
Temperatura inicial del fluid fred	°C	T_{c0}	15
Temperatura final del fluid fred	°C	T_{cf}	20
Pressió de treball	bar	P	10
Cabal d'aigua de refrigeració	kg/s	m_{ref}	$4,43 \cdot 10^{-3}$
Cabal de DME	kg/s	m	$7,86 \cdot 10^{-3}$
Material	-	-	AISI316
Coefficient global de calor	$W/m^2 \cdot ^\circ C$	U	500
Àrea d'intercanvi	m^2	A	1
Flux de calor	kW	q	0,096
Nombre de tubs (un sol pas)	-	N_t	21
Diàmetre intern de la carcassa	mm	D_s	241
Pèrdues de càrrega	Pa	ΔP_s	511

Taula 11.2- Resultats de l'intercanviador E-501.

11.2.2- Intercanviador E-502

Paràmetre	Unitats	Símbol	Valor
Temperatura inicial del fluid calent	°C	T_{h0}	250
Temperatura final del fluid calent	°C	T_{hf}	220
Temperatura inicial del fluid fred	°C	T_{c0}	50
Temperatura final del fluid fred	°C	T_{cf}	215
Pressió de treball	bar	P	200
Cabal de fluid tèrmic	kg/s	m_{termic}	2,003
Cabal de mescla	kg/s	m	0,199
Material	-	-	AISI316
Coefficient global de calor	$W/m^2 \cdot ^\circ C$	U	350
Àrea d'intercanvi	m^2	A	4,62
Flux de calor	kW	q	138,03
Nombre de tubs (un sol pas)	-	N_t	58
Diàmetre intern de la carcassa	mm	D_s	343
Pèrdues de càrrega	Pa	ΔP_s	988

Taula 11.3- Resultats de l'intercanviador E-502.



11.2.3- Intercanviador E-503

Paràmetre	Unitats	Símbol	Valor
Temperatura inicial del fluid calent	°C	T_{h0}	200
Temperatura final del fluid calent	°C	T_{hf}	25
Temperatura inicial del fluid fred	°C	T_{c0}	15
Temperatura final del fluid fred	°C	T_{cf}	40
Pressió de treball	bar	P	80
Cabal d'aigua de refrigeració	kg/s	m_{ref}	1,294
Cabal de mescla	kg/s	m	0,158
Material	-	-	AISI316
Coefficient global de calor	W/m ² ·°C	U	302
Àrea d'intercanvi	m ²	A	11,88
Flux de calor	kW	q	139,51
Nombre de tubs (un sol pas)	-	N_t	149
Diàmetre intern de la carcassa	mm	D_s	486
Pèrdues de càrrega	Pa	ΔP_s	1181

Taula 11.4- Resultats de l'intercanviador E-503.

11.2.4- Intercanviador E-504

Paràmetre	Unitats	Símbol	Valor
Temperatura inicial del fluid calent	°C	T_{h0}	190
Temperatura final del fluid calent	°C	T_{hf}	60
Temperatura inicial del fluid fred	°C	T_{c0}	15
Temperatura final del fluid fred	°C	T_{cf}	40
Pressió de treball	bar	P	1
Cabal d'aigua de refrigeració	kg/s	m_{ref}	0,107
Cabal d'oli	kg/s	m	0,034
Material	-	-	AISI316
Coefficient global de calor	W/m ² ·°C	U	200
Àrea d'intercanvi	m ²	A	1,1
Flux de calor	kW	q	11,57
Nombre de tubs (un sol pas)	-	N_t	23
Diàmetre intern de la carcassa	mm	D_s	241
Pèrdues de càrrega	Pa	ΔP_s	1343

Taula 11.5- Resultats de l'intercanviador E-504.



11.2.5- Intercanviador E-505

Paràmetre	Unitats	Símbol	Valor
Temperatura inicial del fluid calent	°C	T _{ho}	327
Temperatura final del fluid calent	°C	T _{hf}	25
Temperatura inicial del fluid fred	°C	T _{co}	15
Temperatura final del fluid fred	°C	T _{cf}	40
Pressió de treball	bar	P	10
Cabal d'aigua de refrigeració	kg/s	m _{ref}	0,139
Cabal de DME	kg/h	m	28,83
Material	-	-	AISI316
Coefficient global de calor	W/m ² .°C	U	250
Àrea d'intercanvi	m ²	A	1,04
Flux de calor	kW	q	14,99
Nombre de tubs (un sol pas)	-	N _t	18
Diàmetre intern de la carcassa	mm	D _s	241
Pèrdues de càrrega	Pa	ΔP _s	790

Taula 11.6- Resultats de l'intercanviador E-505.

11.3- Disseny dels dipòsits i separadors flash

El disseny de tots els dipòsits i separadors flash es realitza de la mateixa manera. Primer de tot es considera un cert temps d'autonomia i mitjançant el cabal volumètric es calcula el volum total del dipòsit de la següent forma.

$$V = q \cdot t \quad (11.1)$$

V és el volum del dipòsit en m³, q és el cabal volumètric en m³.s⁻¹ i t és el temps d'autonomia en s.

A partir del volum i considerant que tots els dipòsits són de tipus cilíndric, per trobar les dimensions (longitud i diàmetre) s'ha de considerar una relació L/D que dependrà de la pressió interna a la que estigui sotmès el dipòsit.



El volum d'un dipòsit cilíndric amb fons el·líptics (amb alçada elipsoidal equivalent a $\frac{1}{4}$ del diàmetre) val:

$$V = \frac{\pi \cdot D^3 \cdot \left(\frac{L}{D}\right)}{4} + \frac{4 \cdot \pi \cdot D^3}{3 \cdot 2} = \frac{3 \cdot \left(\frac{L}{D}\right) + 8}{12} \cdot \pi \cdot D^3 \quad (11.2)$$

Així el diàmetre es calcula amb la fórmula següent:

$$D = \frac{12 \cdot V}{\pi \cdot \sqrt[3]{3 \cdot \left(\frac{L}{D}\right) + 8}} \quad (11.3)$$

Un cop dimensionat l'equip, es calcula el gruix de les parets i el pes total del dipòsit. S'utilitzen les equacions que hi ha a continuació.

$$t = \frac{P \cdot D}{2 \cdot S \cdot E - P} + 1 \quad (11.4)$$

$$V_{\cos} = \frac{\pi}{4} \cdot (D_{\text{ext}}^2 - D^2) \cdot L = \frac{\pi}{4} \cdot (2 \cdot D \cdot t + t^2) \cdot L \quad (11.5)$$

$$V_{\text{fons}} = \frac{4}{6} \cdot \pi \cdot (D_{\text{ext}}^3 - D^3) = \frac{4}{6} \cdot \pi \cdot ((D + 2 \cdot t)^3 - D^3) \quad (11.6)$$

$$M_{\text{dipòsit}} = (V_{\cos} + V_{\text{fons}}) \cdot \rho \quad (11.7)$$

t és el gruix de les parets en mm, P és la pressió de disseny en bar, D és el diàmetre del dipòsit en mm, S és l'esforç admissible del material en bar i E és l'eficiència de la junta. V_{\cos} és el volum de material que ocupa el cos cilíndric, D_{ext} és el diàmetre exterior del dipòsit, D és el diàmetre interior del dipòsit, L és l'alçada del dipòsit, t és el gruix de la paret, V_{fons} és el volum de material que ocupen els fons. $M_{\text{dipòsit}}$ és la massa del dipòsit i ρ la densitat del material.



Els resultats dels dissenys dels dipòsits i dels separadors flash es troben a la taula següent.

Nom	Nº unitats	Q (m ³ ·s ⁻¹)	τ (s)	V (m ³)	L/D	D (m)	L (m)
V-501	2	3,639·10 ⁻⁵	1,210·10 ⁶	30,00	2	2,02	4,03
V-502	1	(*)	1,210·10 ⁶	2,00	3	0,77	2,30
V-503	1	1,806·10 ⁻⁵	1,728·10 ⁵	3,20	5	0,81	4,05
V-504 (**)	1	4,278·10 ⁻⁵	4,320·10 ⁵	25,00	2	1,90	3,79
F-501	1	1,217·10 ⁻³	600	0,73	5	0,50	2,48
F-502	1	6,794·10 ⁻³	600	4,08	3	0,97	2,91

Taula 11.7- Dimensions de dipòsits i separadors flash.

11.4- Disseny de les bombes

Per dissenyar les bombes el que s'ha fet és buscar informació sobre les bombes de la marca Lewa. Concretament a partir del cabal i de la pressió de succió es pot saber quina és la bomba més indicada en cada cas.

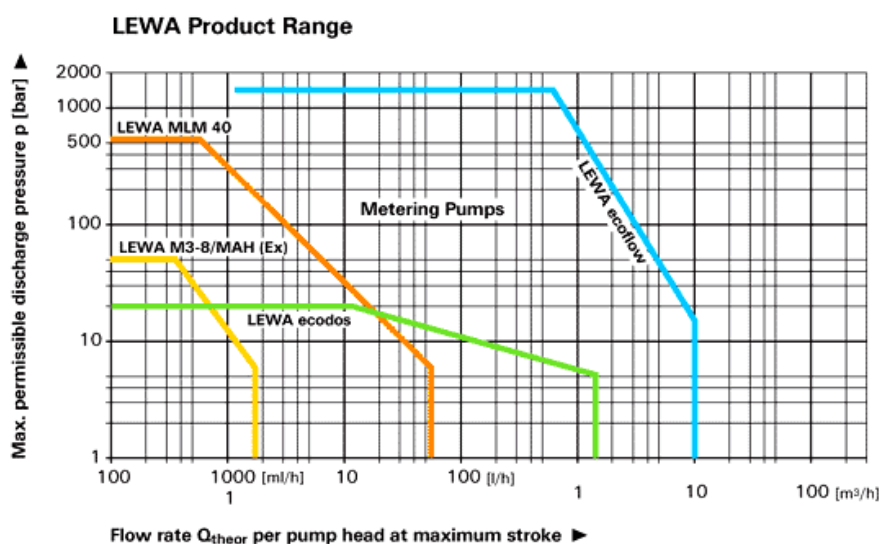


Figura 11.1- Pressió de descàrrega en funció del cabal per a bombes Lewa.



Amb l'ajuda de diversos diagrames com l'anterior es determinen quines són les bombes necessàries. A la taula següent es troben els models triats.

Nom	Cabal (l·h ⁻¹)	P _{succió} (bar)	P _{descàrrega} (bar)	Model
P-501	131,4	100	100	Ecoflow LDD
P-502	46,4	100	100	Ecoflow LDC
P-503	1507,0	220	140	Diaphragm pump G3S

Taula 11.8- Bombes Lewa triades.

11.5- Disseny dels compressors

La planta necessita dos sistemes de compressors diferents per augmentar la pressió de l'hidrogen i del DME respectivament. La pressió de l'hidrogen s'ha d'augmentar fins a uns 150 bar per assegurar una pressió de 80 bar després del dipòsit pulmó. En canvi, la pressió del DME s'ha de pujar a uns 12 bar per poder ser reciclada al dipòsit de l'entrada a 10 bar.

El sistema de compressió de l'hidrogen consisteix en un booster i en un compressor d'aire que alimenta amb aire comprimit al booster.

El sistema de compressió del DME consisteix en un compressor d'aire normal adaptat de tal manera que pugui aspirar DME.

Pel sistema de compressió d'hidrogen s'ha triat un Booster Haskel i un compressor d'aire Abac i pel sistema de compressió de DME s'ha triat un compressor d'aire Abac adaptat.

A la taula que hi ha a continuació es fa un resum dels compressors escollits.



Nom	Gas	Cabal massic	Pressió entrada	Pressió sortida	Model
		kg·h ⁻¹	bar	bar	
K-501	Hidrogen	0,658	30	150	Haskel AGD-7
-	Aire	-	1	10	Abac B7000/LN/T10
K-502	DME	28,83	1	15	Abac B5900/B

Taula 11.9- Compressors escollits.

11.6- Disseny del mesclador estàtic

El mesclador estàtic s'encarrega de barrejar les corrents d'oli, hidrogen i DME per tal d'aconseguir una mescla homogènia. A més, té la possibilitat de pre-escalfar la mescla abans de l'entrada al reactor.

El disseny del mesclador estàtic té dues parts en les que es calcula la longitud que ha de tenir en funció de les necessitats de mescla i d'intercanvi de calor.

11.6.1- Disseny segons les necessitats de mescla

Primer de tot es calcula la mitjana de cabals volumètrics

$$\bar{x} = \frac{V_1}{V_1 + V_2} \quad (11.8)$$

V_1 és el cabal volumètric de la corrent 1 en $\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ i V_2 és el cabal volumètric de la corrent 2 també en $\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$.

Seguidament s'ha de suposar un percentatge de barreja i amb aquests dos paràmetres es pot entrar a la figura següent per trobar la relació L/D i després la L multiplicant pel diàmetre D .



11.6.2- Disseny segons les necessitats d'intercanvi de calor

En aquest cas se suposa que el mesclador és un intercanviador de calor i per tant es fan els càlculs típics d'un intercanviador de calor.

Es calcula el flux de calor q i a partir d'aquest, amb el coeficient global de calor U i la mitjana logarítmica de temperatures ΔT_m es pot calcular l'àrea de transmissió de calor.

$$A = \frac{q}{U \cdot \Delta T_m} \quad (11.9)$$

A partir de l'àrea es pot calcular la longitud del tub considerant geometria cilíndrica amb la fórmula que hi ha a continuació.

$$L = \frac{A}{\pi \cdot D} \quad (11.10)$$

Els resultats del disseny estan a la taula següent.

Paràmetre	MIX-501 (mescla)	MIX-501 (intercanvi de calor)
V_1 (m ³ ·s ⁻¹)	3,653·10 ⁻⁵	-
V_2 (m ³ ·s ⁻¹)	2,919·10 ⁻⁴	-
x	0,111	-
σ	0,010	-
σ/x	0,090	-
D_{int} (mm)	17,018	17,018
D_{ext} (mm)	25,400	25,400
L/D	20	-
U (W·m ⁻² ·°C ⁻¹)	-	1500
ΔT_m	-	113,9
Q (kW)	-	13,3
A (m ²)	-	0,078
L (mm)	340,4	973,1
Nombre d'elements	5	13
Pèrdua de càrrega (Pa)	973	514

Taula 11.10- Disseny del mesclador estàtic.



11.7- Serveis auxiliars

Les necessitats de serveis auxiliars es col·loquen en forma de taula.

Nom	Aigua	Vapor	Dowtherm G	Nitrogen	Electricitat
	kg·s ⁻¹	kg·s ⁻¹	kg/any	kg/any	kW
E-501	4,43·10 ⁻³	-	-	-	-
E-502	-	-	28843	-	-
E-503	1,294	-	-	-	-
E-504	0,107	-	-	-	-
E-505	0,139	-	-	-	-
V-501	-	-	-	-	-
V-502	-	-	-	-	-
V-503	-	-	-	-	-
V-504	-	1,88·10 ⁻³	-	-	-
F-501	-	-	-	-	-
F-501	-	-	-	-	-
R-501	-	4,68·10 ⁻³	-	-	-
P-501	-	-	-	-	15
P-502	-	-	-	-	10
P-503	-	-	-	-	45
K-501	-	-	-	-	10+7,4
K-502	-	-	-	-	4,1
MIX-501	-	5,35·10 ⁻³	-	-	-
Altres	0,3	0,006	-	2708	50
TOTAL	1,845	0,018	28843	2708	141,5

Taula 11.11- Necessitats de serveis auxiliars.





12- CONTROL DE LA PLANTA

12.1- Introducció

La manera de realitzar el control dels equips de la planta es basa en la planta pilot existent al Departament d'Enginyeria Química de l'ETSEIB. Per tant es tracta d'un sistema que està comprovat que funciona correctament. Tot i això, com que el disseny de la planta és lleugerament diferent del de la planta pilot es comentaran alguns punts interessants.

12.2- Explicació

El dipòsit d'emmagatzematge V-501 es controla mitjançant un indicador i controlador de nivell per saber en tot moment la quantitat d'oli que hi ha.

El dipòsit d'emmagatzematge V-502 té un indicador de pressió per saber quina és la pressió d'hidrogen que pot donar.

Els intercanviadors de calor es controlen mitjançant indicadors i controladors de temperatura a la sortida de l'intercanviador. D'aquesta manera s'assegura un control correcte de la temperatura.

Les vàlvules de seguretat es col·loquen just després de les bombes o compressors perquè en el cas d'una pujada brusca de la pressió aquesta es pugui alliberar a l'exterior de la línia principal. També es col·loquen vàlvules de seguretat al reactor i als separadors flash com a mesura de precaució davant d'un augment inesperat de la pressió.

Es col·loquen vàlvules antirretorn a les tres línies principals (oli, DME i hidrogen) per evitar que els fluids es barreassin en el cas d'un bombeig incorrecte. Això s'ha pogut experimentar a la planta pilot ja que en algun cas el solvent ha penetrat a la línia d'oli provocant un mal bombeig d'aquest.



El dipòsit pulmó V-503 té un control permanent de la pressió a través d'un PIC i un PT. A més, també té un indicador de pressió. Aquest control de la pressió és important ja que aquest dipòsit ha de ser capaç de donar en tot moment una pressió de 80 bar.

Un dels aspectes més importants del control de la planta és la manera com es regula la pressió a l'interior del reactor. S'ha decidit controlar la pressió de manera semblant a com es fa a la planta pilot. El control es fa amb un indicador i controlador de pressió i a partir d'una vàlvula de control col·locada després de la bomba P-503. També és important comentar que es controla el cabal a la sortida de reactor mitjançant una vàlvula de control i els corresponents indicadors i controladors de cabal.

Els separadors flash es controlen amb indicadors i controladors de nivell i amb indicadors i controladors de pressió i l'ajuda de vàlvules de control.

El dipòsit d'emmagatzematge de producte final V-504 té un control permanent de temperatura per assegurar que l'oli de gira-sol hidrogenat no condensa en cap moment.



13- SEGURETAT EN EL PROCÉS

13.1- Introducció

Qualsevol planta química ha de tenir un sistema de seguretat per evitar riscos que poden ser la font d'accidents. És per això que s'ha d'estudiar la planta, les substàncies que s'utilitzen i els equips que la componen, per poder prendre una sèrie de mesures que puguin minimitzar els accidents.

En aquest punt es vol explicar com s'ha dissenyat la planta d'hidrogenació d'oli de gira-sol pel que fa a mesures de seguretat per aconseguir un bon funcionament de la instal·lació.

13.2- Caracterització del risc en les substàncies del procés

En aquest procés d'hidrogenació les substàncies que presenten un cert risc són l'hidrogen i el dimetil èter. L'oli s'ha de vigilar que es mantingui líquid en tot el procés perquè no pugui taponar canonades i originar així problemes en el procés.

13.2.1- Hidrogen

El principal perill d'aquesta substància és que és un gas inflamable a altes pressions. Pot formar mesclures explosives amb l'aire i la flama és invisible. Per altra banda es tracta d'un gas asfixiant per desplaçament de l'oxigen que pot ocasionar la mort.

La temperatura d'autoignició és de 500 °C i els límits inferior i superior d'inflamabilitat en aire del 4% i 75% respectivament (percentatge en volum).



En cas d'incendi s'ha d'avacuar tot el personal de l'àrea de perill. Inundar immediatament els dipòsits cilíndrics amb aigua des de la màxima distància. És important no apagar les flames que surten dels cilindres i deixar que cremin. Són necessaris equips de respiració autònoms.

S'ha d'emmagatzemar en llocs suficientment ventilats. Els dipòsits d'hidrogen s'han de separar respecte els d'oxigen, clor o altres oxidants una distància mínima de 6 metres. És necessari assegurar els dipòsits cilíndrics perquè no caiguin i que no hi hagi cap font d'ignició aprop. Tot el material elèctric proper ha de ser a prova d'explosions (antideflagrànt). L'àrea d'emmagatzematge ha de complir els codis de zona de perill de Classe 1. No es poden superar els 52 °C.

13.2.2- Dimetil èter

El principal perill d'aquesta substància és que és un líquid / gas inflamable sota pressió. Pot formar mesclures explosives amb l'aire. Té efectes anestèsics, pot irritar els ulls, les mucoses i la pell. A més, es tracta d'un gas asfixiant per desplaçament de l'oxigen que pot ocasionar la mort

La temperatura d'autoignició és de 350 °C i els límits inferior i superior d'inflamabilitat en aire del 3,4% i 27% respectivament (percentatge en volum).

En cas d'incendi s'ha d'avacuar tot el personal de l'àrea de perill. Inundar immediatament els dipòsits cilíndrics amb aigua des de la màxima distància. És important no apagar les flames. Són necessaris equips de respiració autònoms.

S'ha d'emmagatzemar en llocs suficientment ventilats. És necessari assegurar els dipòsits cilíndrics perquè no caiguin i que no hi hagi cap font d'ignició aprop. Tot el material elèctric proper ha de ser a prova d'explosions (antideflagrànt). L'àrea d'emmagatzematge ha de complir els codis de zona de perill de Classe 1. No es poden superar els 52 °C.



13.3- Reducció del risc en els equips

13.3.1- Bombes

Les bombes utilitzen motors antideflagrants. Aquests motors estan totalment aïllats de l'exterior i és impossible que una guspira del motor pugui sortir fora d'aquest. A més l'aigua i la pols no poden entrar dins d'aquest motor.

Les bombes dosificadores porten un sistema de bloqueig per evitar desajustaments. A més, disposa de vàlvules de seguretat per evitar sobrecàrregues.

13.3.2- Intercanviadors de calor

Els intercanviadors estan dissenyats per aguantar les pressions del procés. Sempre s'intenta fer passar el fluid a més pressió per la zona dels tubs.

S'ha d'intentar que aquests aparells es mantinguin nets, perquè la brutícia provoca pèrdues de càrrega i redueix la transferència de calor.

Aquests aparells són recipients a pressió, per tant legalment és obligatori que portin vàlvules de seguretat entre les dues zones (la dels tubs i la de la carcassa) segons el Reglament d'aparells a pressió.

13.3.3- Recipients

També són recipients a pressió dissenyats per aguantar les pressions d'operació. Cal que tinguin vàlvules de seguretat d'obertura total. S'ha d'evitar instal·lar vàlvules de tancament entre l'aparell i la vàlvula de seguretat. Es poden utilitzar complementàriament discs de ruptura.



13.4- Índex DOW de la planta (battery limits) [50]

FACTOR DE MATERIAL: MF			
Dimetil èter	Hidrogen	Oli de gira-sol	Mescles
21	21	4	20
RISCOS GENERALS DEL PROCÉS: F ₁			
Motiu	Tipus		Penalització
Reacció exotèrmica	Hidrogenació		0,3
Reacció endotèrmica	-		-
Manipulació de materials	Càrrega i descàrrega de líquids inflamables de Classe I		0,5
	Emmagatzematge de líquids inflamables de Classe I		-
Unitats de procés tancades	Líquids inflamables o L.P.G. a una temperatura superior al punt d'ebullició		-
Accés	-		-
Drenatge	-		-
TOTAL			1,8
RISCOS ESPECIALS DEL PROCÉS: F ₂			
Motiu	Tipus		Penalització
Temperatura del procés	Superior al punt d'ebullició		0,6
Pressió baixa	-		-
Operació en condicions d'inflamabilitat	-		0,3
Explosió de pols	-		-
Pressió d'alleugeriment	Gasos líquids inflamables		0,3
Baixa temperatura	-		-
Quantitat de material inflamable	Líquids o gasos emmagatzemats		-
Corrosió i erosió	Entre 0,5 mm/any i 1 mm/any		0,2
Fuites	-		-
Ús de calentadors amb foc directe	-		-
Sistemes d'intercanvi tèrmic amb oli	-		0,3
Bombes, compressors	-		0,5
TOTAL			3,2
RISC DE LA UNITAT: F ₃ =F ₁ ·F ₂			
TOTAL			5,76
ÍNDEX D'INCENDI I EXPLOSIÓ: IIE=F ₃ ·MF			
TOTAL			115,2

Taula 13.1- Índex DOW d'incendi i explosió.



14- AVALUACIÓ MEDI AMBIENTAL

14.1- Introducció

Consisteix en identificar, analitzar i avaluar les característiques del projecte des d'una perspectiva medi ambiental. Es tracta d'una etapa molt important ja que permet evitar diversos problemes posteriors i de diversa consideració i permet la connexió entre el projecte i el medi ambient on es pretén localitzar.

14.2- Característiques ambientals del projecte

En l'etapa d'identificació de les característiques ambientals del projecte s'han d'analitzar els elements d'aquest que puguin interaccionar ambientalment amb el medi.

14.2.1- Inventari d'emissions

Els instruments bàsics per realitzar un inventari d'emissions són: el diagrama de procés i els balanços de matèria i energia. A continuació es presenta l'inventari d'emissions.

Emissions atmosfèriques: el procés d'hidrogenació d'oli de gira-sol en condicions supercrítiques evita emissions contaminants. Les possibles emissions de gasos serien petites fuites d'hidrogen i de dimetil èter.

Aigües residuals: el procés proposat no consumeix aigua. Només s'utilitza aigua en els equips de refrigeració i en la neteja de la planta i equips.



Generació de residus: en aquest procés s'intenta reutilitzar tots els corrents de procés, cosa que fa que la generació de residus sigui mínima. Tot i això hi ha possibles residus generats directa o indirectament per la planta. Aquests residus poden ser embalatges, residus generats pel manteniment dels equips, etc.

Punts de soroll: aquest procés no ha de generar nivells de soroll alts. Simplement el que origina els motors, compressors i bombes. Com que aquests aparells no són molt grans el soroll de la planta no superarà en cap cas els 65 dB.

14.3- Valoració d'impactes

A l'hora d'estudiar possibles impactes sobre el medi ambient d'un projecte cal analitzar per separat la fase de construcció i la fase d'operació. Aquest estudi per separat és degut a que les dues fases són molt diferents. En aquest projecte s'ha dissenyat el procés i les seves condicions d'operació. Per tant des del punt de vista mediambiental s'han estudiat les dues fases, la d'operació i la de construcció.

Aquest projecte en general tindrà uns impactes poc significatius sobre el medi ambient. Tot i que siguin de poca importància s'estudien un a un per separat.

Respecte la salut dels ciutadans, l'efecte serà mínim i més aviat positiu perquè es tracta d'un procés més net que la hidrogenació convencional. A més, la margarina que s'obté té uns continguts en àcids grassos perjudicials més baixos.

Els efectes socials i culturals també seran mínims i positius.

Pel que fa al trànsit rodat seria aproximadament el mateix que ja existeix en altres plantes convencionals d'hidrogenació d'olis. Evidentment, el trànsit és major en la fase de construcció de la instal·lació, que és l'etapa on es generen més residus i emissions.



Pel que fa a la generació de residus, aquests són mínims i a més, es té en compte una recollida selectiva de tots els residus generats directa o indirectament pel procés. L'impacte dels residus sobre el medi és negatiu i mínim.

Pel que fa al soroll, aquest no superarà mai una intensitat de 65 dB i per tant l'impacte és negatiu i mínim.

A continuació a la taula 14.1 es pot observar un resum de tots els impactes considerats i de la seva valoració corresponent. Veient aquesta taula i tot el que s'ha comentat anteriorment, es pot arribar a la conclusió que el procés proposat en aquest projecte respecta el medi ambient durant la seva operació. Així, és molt millor des del punt de vista medi ambiental que el procés que s'utilitza actualment.

Impactes sobre el medi	Valoració
Nivell de contaminants atmosfèrics	Nul
Generació de residus sòlids	Mínim (-)
Impacte per abocament de líquids	Mínim (-)
Efectes sobre la salut per immissió de contaminants	Nul
Efectes sobre la vegetació per ubicació de la planta	Nul
Efectes sobre la vegetació per imissió de contaminants	Nul
Efectes sobre la fauna per la ubicació de la planta	Nul
Efectes sobre la fauna per immissió de contaminants	Nul
Impacte per emissió de gasos d'efecte hivernacle (CO ₂)	Nul
Alteració del paisatge	Mínim (-)
Contaminació dels recursos hídrics	Mínim (-)
Ús de recursos hídrics	Mínim (+)
Sorolls	Mínim (-)
Olors	Mínim (-)
Trànsit rodat	Mínim (-)

Taula 14.1- Taula resum de la valoració d'impactes.





15- ESTUDI ECONÒMIC: PRESSUPOST

15.1- Introducció

El present estudi econòmic està referit a una planta de fabricació d'oli de gira-sol hidrogenat. El producte es ven a la indústria alimentària per tal de fabricar margarina o greix per a pastisseria.

Aquest estudi tindrà un horitzó de sis anys en els quals es suposa que la producció d'oli hidrogenat no canviarà (1026,3 tones/any). El preu de venda de l'oli canviarà segons la inflació anual, sent a l'inici de 2,5 euros/kg.

El pressupost es desenvoluparà a partir dels costos d'inversió i funcionament de la planta, costos dels recursos utilitzats i costos del personal. Els costos d'inversió i de recursos consumits són estimats a partir d'ofertes proporcionades per empreses productores dels equips o bé a partir dels subministradors dels mateixos.

Per tractar-se d'una planta d'hidrogenació supercrítica els costos d'inversió són molt més importants i limitants que els costos d'explotació de la instal·lació. La inversió pot ser d'uns 3 milions d'euros per una planta de capacitat alta ja que es treballa a altes pressions i això comporta un disseny molt específic dels equips i una automatització important.

En aquest apartat es pretén estimar els costos i guanys de la planta proposada en el projecte per a veure en quant temps recuperariem la inversió i la rendibilitat que tindria.

15.2- Resultats

15.2.1- Ingressos per vendes

Ingressos	ANY 1	ANY 2	ANY 3	ANY 4	ANY 5	ANY 6
kg/any	1026316,800	1026316,800	1026316,800	1026316,800	1026316,800	1026316,800
€/kg	2,5	2,55	2,6	2,65	2,7	2,805
Vendes	2565792	2617107,84	2668423,68	2719739,52	2771055,36	2878821,43

Taula 15.1- Ingressos per vendes.



15.2.2- Pressupost del cost de producció

Concepte	ANY 1	ANY 2	ANY 3	ANY 4	ANY 5	ANY 6
Producció (kg)	1026316,800	1026316,800	1026316,800	1026316,800	1026316,800	1026317,800
Matèria prima	1083358,598	1105025,770	1126692,942	1148360,114	1170027,286	1191694,458
Altres materials	10800,000	11016,000	11232,000	11448,000	11664,000	11880,000
Electricitat	48087,360	49049,107	50010,854	50972,602	51934,349	52896,096
Vapor	8272,042	8437,483	8602,924	8768,365	8933,805	9099,246
Aigua	4849,977	4946,977	5043,976	5140,976	5237,975	5334,975
Mà d'obra directa	339300,000	346086,000	352872,000	359658,000	366444,000	373230,000
Costos directes	1494667,978	1524561,337	1554454,697	1584348,056	1614241,416	1644134,775
Depreciació i amortització	98031,180	98031,180	98031,180	98031,180	98031,180	98031,180
Manteniment	19166,160	19549,483	19932,806	20316,130	20699,453	21082,776
Assegurances i impostos	12529,730	12780,325	13030,919	13281,514	13532,108	13782,703
Mà d'obra indirecta	124800,000	127296,000	129792,000	132288,000	134784,000	137280,000
Altres	10000,000	10200,000	10400,000	10600,000	10800,000	11000,000
Costos indirectes	264527,070	267856,988	271186,906	274516,823	277846,741	281176,659
Costos de producció total	1759195,048	1792418,325	1825641,602	1858864,880	1892088,157	1925311,434
Costos de producció unitaris	1,714	1,746	1,779	1,811	1,844	1,876

Taula 15.2- Pressupost del cost de producció.

15.2.3- Període de retorn i valor actualitzat net (VAN)

PERÍODE	ANY 0	ANY 1	ANY 2	ANY 3	ANY 4	ANY 5	ANY 6
S_t(€)	-1.941.864	430.498	438.353	446.209	454.064	461.919	504.492

Taula 15.3- Cash flow

Considerem que el tipus d'interès real és d'un 10%.

Observem que el període de retorn de la inversió és de 6 anys.



El VAN al cap de 6 anys de funcionament de la planta i considerant un $i=10\%$ serà el següent:

$$VAN = \sum_{t=0}^T \frac{S_t}{(1+i)^t} = 28736 \text{ €}$$

El VAN, al ser positiu, ens indica que la planta seria rentable al cap de sis anys ja que hauríem recuperat la inversió inicial i tindríem uns guanys considerables.

15.3- Conclusió

La conclusió de tot aquest estudi econòmic és que la planta d'hidrogenació d'oli de gira-sol estudiada en aquest projecte seria rentable venent el producte a 2,5 euros/kg. La inversió inicial seria recuperada al cap de 6 anys, i a partir d'aquest període els guanys obtinguts amb el procés productiu serien considerables.

Aquests resultats ens indiquen que dur a terme el projecte exposat a nivell industrial és viable des del punt de vista econòmic.



CONCLUSIONS

La hidrogenació d'oli és un procés que segueix sent objecte d'estudi a causa de la progressiva preocupació per part de la societat pel que fa als àcids grassos trans, els quals es generen a partir d'aquest procés industrial. Per aquesta raó és important l'estudi de la tecnologia implicada en aquest procés.

En aquest projecte s'ha estudiat la hidrogenació d'oli de gira-sol amb fluid supercrític. Les proves experimentals han estat realitzades utilitzant dimetil éter com a solvent i un catalitzador de Pd sobre Al_2O_3 . La pressió ha estat de 200 bar i la temperatura del reactor (CSTR) de 180°C o de 200°C. Els resultats de les proves han demostrat que sota aquestes condicions s'obté un producte amb un percentatge d'àcid trans d'un 3%, considerablement menor que el 40% del procés convencional. També s'ha de destacar que el solvent supercrític es pot separar millor del producte, evitant així una possible contaminació del producte final. Per tant, tenint en compte aquests dos punts, des del punt de vista de la salut es pot dir que el procés supercrític és millor que el procés convencional.

Des d'un punt de vista químic les velocitats de les reaccions augmenten gràcies a la millora dels fenòmens de transport de l'hidrogen fins el catalitzador que es produeix amb un solvent en estat supercrític. Això permet que amb el mateix rendiment que un procés clàssic es necessiti un reactor més petit.

Un altre aspecte important alhora de tenir en compte tot procés industrial és el mediambient. Relacionat amb la fàcil separació del solvent supercrític es troba el reciclatge d'aquest. Els fluids supercrítics són fàcilment reciclables, sent la generació de residus mínima. A més a més les emissions atmosfèriques i els sorolls generats per aquest procés són mínims.

Pel que fa l'aspecte econòmic, tot i que la inversió inicial de tot procés supercrític sempre és més costosa que en el cas del procés convencional, la reutilització i l'eliminació del tractament del solvent i la millora del rendiment de les reaccions fan d'aquest un procés viable econòmicament i competitiu amb els existents actualment.



En un futur proper serà necessari que la indústria de l'alimentació posi en funcionament noves tecnologies per a reduir el contingut de trans dels seus productes sense haver d'alterar o modificar el seu cost i per tal de complir amb la legislació. Amb aquest projecte queda demostrat que el procés d'hidrogenació d'oli utilitzant la tecnologia supercrítica pot ser una opció a tenir en compte a nivell industrial per a substituir el procés convencional.



AGRAÏMENTS

Aquest projecte s'ha realitzat amb l'ajuda del Catedràtic Francesc Recasens, la Doctora M^a Àngels Larrayoz, i els Doctorants Eliana Ramírez i Alfredo Guardo. Volem agrair el temps que han dedicat a nosaltres i el constant suport que ens han proporcionat durant aquests mesos.

També volem agrair la col·laboració d'alguns professionals del sector industrial que ens han proporcionat informació de manera desinteressada.



BIBLIOGRAFIA

Referències bibliogràfiques

- [1] BARRERA-ARELLANO, D. i BLOCK, J.M., *Ácidos grasos trans en aceites hidrogenados: implicaciones técnicas y nutricionales*. *Grasas y aceites*, 44, (4-5), 286-293, (1993).
- [2] CLEMENTE, G., BENEDITO, J., CÁRCEL, J.A. i BERNA, A. *Formación de ácidos grasos trans en la hidrogenación de aceites vegetales*. *Alimentación, Equipos y Tecnología*, 5, 81-88, 1999.
- [3] COENEN, J.W.E. *Hydrogenation of edible oils and fats*. *Dev.Food Sci.* 11, 369-391, 1985.
- [4] BERNABÉ RICO HERRERA, *Efecto de la globalización del Derecho en los "ácidos grasos trans"*, www.filosofiyderecho.com
- [5] www.calidadalimentaria.com. *Grupo Cayacea*. Noticias Mayo 2003
- [6] NANCY AJZENBERG, *Grasas y Aceites*, 53, 2, 229-238, 2002
- [7] NAGLIC, M., SMIDOVNIK, A. i KOLOINI, T. *Kinetics of catalytic transfer hydrogenation of some vegetable oils*, *JAACS*, 75, 5, 629-633, 1998
- [8] GRAU, R.J., CASSANO, A.E. i BALTANÁS, M.A. *Catalysts and network modeling in vegetable oil hydrogenation processes*. *Catal.Rev.-Sci.Eng.* 30, 1, 1-48.
- [9] HASTERT, R.C. *Hydrogenation: quo vadis? SCI lecture papers series*, ISSN 1353-114X, 1-14
- [10] PERRUT, M. *Le fractionnement des corps gras par fluide supercritique*. *OCL*, 6, 3, 208-211, 1999.
- [11] SERRES, M. i FAROUKI, N. *Le trésor, dictionnaire des sciences*, Flammarion, Paris. 1997.
- [12] JESSOP, PG. i LEITNER, W. *Chemical synthesis using supercritical fluids*, Wiley-VCH, Weinheim. 1999
- [13] LÓPEZ, C. *"Desarrollo de métodos analíticos aplicados a la determinación de muestras obtenidas en un proceso de hidrogenación catalítico en solvente supercrítico: Estudio de las variables del proceso sobre el producto obtenido"*, Internal report, 2002.



- [14] NF T 60-233, 1977
- [15] B.FILLION, B.I.MORSI , *American Chemical Society*, 2001
- [16] RAMÍREZ et al., Sunflower Oil Hydrogenation on Pd/C in SC Propane in a Continuous Recycle Reactor. *AICHE Journal.*, En premsa 2004.
- [17] PERRY, ROBERT H. et al., *Perry's Chemical Engineers' Handbook*. New York: McGraw-Hill 1984 Sixth Edition.
- [18] GARCÍA HERRUZO, FRANCISCO. ET AL., *Introducción a la Ingeniería Química*. Editorial Síntesis, 1999.
- [19] L.DEVETTA, A.GIOVANZANA, P.CANU, A.BERTUCCO, B.J.MINDER, *Catalysis Today*. 1999, 48, 337-345.
- [20] KENJI HASHIMOTO, KATSUHIKO MUROYAMA, SHINJI NAGATA, *AIChE J.* 1971, 48, 291-295.
- [21] ELDIB, I.A., L.F.ALBRIGHT, *Ind. Eng.Chem.* 1957, 49.
- [22] FRANKAERTS J, FROMENT GF, *Chemical Engineering Science*, Vol 19, 807-818, (1964).
- [23] *www. Revista Consumer.es*, N°48 Octubre 2001
- [24] KING, JERRY W., *Hydrogenation of Vegetable Oils Using Mixtures of Supercritical Carbon Dioxide and Hydrogen. JAOCS.*, Vol. 78, no. 2, 2001.
- [25] HOWARD F. RASE, *Handbook of Commercial Catalysts. Heterogeneous Catalysts*, CRC Press 2000. p. 182.
- [26] YU et al. *Solubilities of Fatty Acids, Fatty Acid Esters, Triglycerides, and Fats and Oils in Supercritical Carbon Dioxide. The Journal of Supercritical Fluids.*, Vol. 7, No. 1, 1994. p. 54.
- [27] ROBERT C. REID, JOHN M. PRAUSNITZ, BRUCE E. POLING., *The Properties of Gases & Liquids.*, New York: McGraw-Hill 4th Edition. p. 12-135
- [28] *Hysys Reference*, Version 1.0: Hyprotech Ltd. 1995
- [29] LEVENSPIEL, OCTAVE, *Ingeniería de las Reacciones Químicas*. Mexico: Reverté 1996.
- [30] TRAMBOUZE, PIERRE et al., *Chemical Reactors Design, Engineering and Operation*. París: Houston Gulf Publishing Company. Éditions Technip cop. 1988
- [31] MISSEN, RONALD W., MIMS, CHARLES A., SAVILLE, BRADLEY A., *Chemical Reaction Engineering and Kinetics*. New York: John Wiley 1999.



- [32] MEGYESY, EUGENE F., *Manual de Recipientes a Presión Diseño y Cálculo*. Mexico: Limusa 1989.
- [33] COULSON, J. M., RICHARDSON, J. F., SINNOTT, R. K., *Chemical Engineering Volume 6 Design*. Oxford: Pergamon Press 1991.
- [34] KERN, D. Q., *Process Heat Transfer*. New York: McGraw-Hill 1952.
- [35] ASME, *Asme boiler and pressure vessel code Section VIII, Rules for construction of pressure vessels and American National Standard the American Society of Mechanical Engineers*. New York: Asme, United Engineering Center 1989
- [36] GERHARTZ, WOLFGANG et al., *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Weinheim:Wiley-VCH, cop. 2003, 6th completely revised edition.



Bibliografia complementària

- [37] FOGLER, H. SCOTT., *Elements of Chemical Reaction Engineering*. New Jersey: Prentice-Hall 3rd ed.1999.
- [38] SMITH., *Chemical Engineering Kinetics*. McGraw-Hill1981.
- [39] VELDSINK et al., *Heterogeneous Hydrogenation of Vegetable Oils: A Literature Review. Catal. Rev.-Sci. Eng.*, 39(3), p. 253-318, 1997.
- [40] YAWS, CARL L., *Chemical Properties Handbook*. New York: McGraw-Hill 1999 p. 30-55.
- [41] HOUGEN, O. A., WATSON, K. M., RAGATZ, R. A., *Principios de los Procesos Químicos*. Barcelona: Reverté 1964 p. 112-118.
- [42] BERTUCCO, A., VETTER, G., *High Pressure Process Technology: Fundamentals and Applications*. Industrial Chemistry library, 9.
- [43] LEVENSPIEL, O., *Flujo de fluidos e intercambio de calor*. Reverté 1998.
- [44] SANTAMARÍA, J. M., BRAÑA, P. A., *Análisis y Reducción de Riesgos en la Industria Química*. Madrid: Editorial Mapfre.
- [45] ULRICH, GAEL D., *A guide to chemical engineering process design and economics*. New York: Wiley 1984.
- [46] CALLISTER, WILLIAM D., *Introducción a la Ciencia e Ingeniería de los Materiales*. Barcelona: Reverté 1995-1996
- [47] FRIED, JOEL R., *Heat-Transfer Agents for High-Temperature Systems. Chemical Engineering.*, Vol. 80, No. 12 1973, p. 89-98.
- [48] DOW, *Product Information Dowtherm G: www.dow.com/heattrans*.
- [49] TEMA, *Standards of the Tubular Exchanger Manufacturers Association*. New York: TEMA 1988.
- [50] DOW CHEMICAL, *Fire & Explosion Index Hazard Clasification Guide*. Midland, Michigan: 1980 Fifth Edition.
- [51] CASAL, JOAQUIM et al., *Análisis del riesgo en instalaciones industriales*. Barcelona: Edicions UPC 2001.

